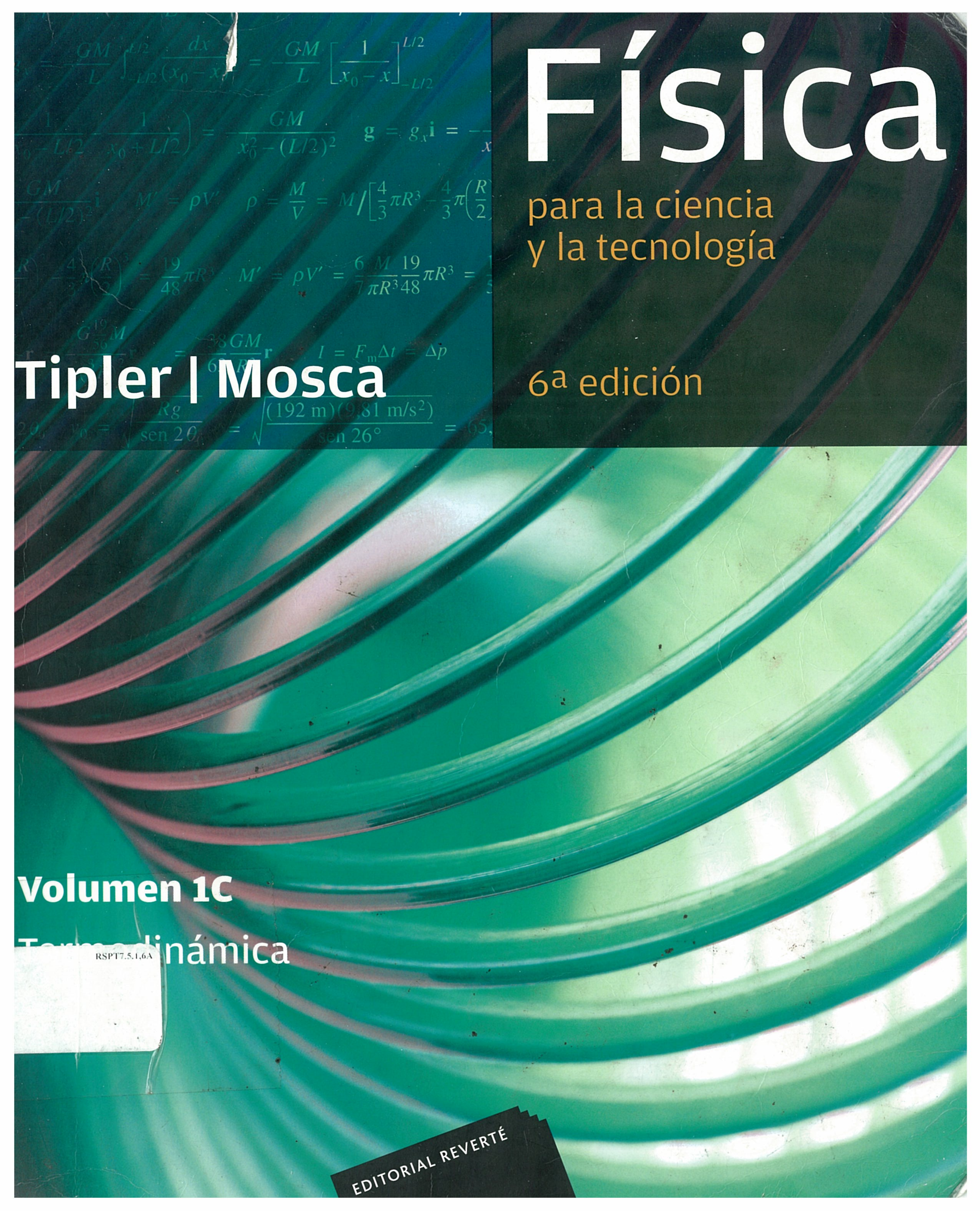


Física
para la ciencia
y la tecnología
Tipler | Mosca
6ª edición
Volumen 1C
Termodinámica
RSPT7.5.1,6A
EDITORIAL REVERTÉ

Prefijos de potencias de 10*

Múltiplo	Prefijo	Abreviatura
10^{24}	yotta	Y
10^{21}	zetta	Z
10^{18}	exa	E
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^{9}	giga	G
10^{6}	mega	M
10^{3}	kilo	k
10^{2}	hecto	h
10^{1}	deca	da
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a
10^{-21}	zepto	z
10^{-24}	yocto	y

*Los prefijos más habituales están en azul.

Datos terrestres y datos astronómicos*

Aceleración de la gravedad en la superficie de la Tierra	g	9,81 m/s^2 = 32,2 ft/s^2
Radio de la Tierra	R_T	6371 km = 3959 mi
Masa de la Tierra	M_T	$5{,}97 \times 10^{24}$ kg
Masa del Sol		$1{,}99 \times 10^{30}$ kg
Masa de la Luna		$7{,}35 \times 10^{22}$ kg
Velocidad de escape en la superficie de la Tierra		11,2 km/s = 6,95 mi/s
Temperatura y presión normales (C.N.)		0 °C = 273,15 K 1 atm = 101,3 kPa
Distancia Tierra-Luna†		$3{,}84 \times 10^{8}$ m = $2{,}39 \times 10^{5}$ mi
Distancia Tierra-Sol (media)†		$1{,}50 \times 10^{11}$ m = $9{,}30 \times 10^{7}$ mi
Velocidad del sonido en aire seco (a C.N.)		331 m/s
Velocidad del sonido en aire seco (20 °C, 1 atm)		343 m/s
Densidad del aire (C.N.)		1,29 kg/m^3
Densidad de aire seco (20 °C, 1 atm)		1,20 kg/m^3
Densidad del agua (4 °C, 1 atm)		1000 kg/m^3
Calor de fusión del H_2O (0 °C, 1 atm)	L_f	333,5 kJ/kg
Calor de vaporización del H_2O (100 °C, 1 atm)	L_v	2,257 MJ/kg

*Otros datos sobre el sistema solar se pueden encontrar en el Apéndice B y en http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/planetfact.html.
†De centro a centro.

El alfabeto griego

Alfa	A	α	Ny	N	ν
Beta	B	β	Xi	Ξ	ξ
Gamma	Γ	γ	Ómicron	O	o
Delta	Δ	δ	Pi	Π	π
Épsilon	E	ϵ, ε	Rho	P	ρ
Zeta	Z	ζ	Sigma	Σ	σ
Eta	H	η	Tau	T	τ
Theta	Θ	θ	Ípsilon	Υ	υ
Iota	I	ι	Phi	Φ	ϕ
Kappa	K	κ	Ji	X	χ
Lambda	Λ	λ	Psi	Ψ	ψ
My	M	μ	Omega	Ω	ω

Símbolos matemáticos

$=$	es igual a
$\equiv$	es equivalente a
$\neq$	no es igual a
$\approx$	es aproximadamente igual a
$\sim$	es del orden de
$\propto$	es proporcional a
$>$	es mayor que
$\geq$	es mayor o igual que
$>>$	es mucho mayor que
$<$	es menor que
$\leq$	es menor o igual que
$<<$	es mucho menor que
Δx	variación o incremento de x
dx	variación diferencial en x
$\|x\|$	valor absoluto de x
$\|\vec{v}\|$	valor absoluto de $\vec{v}$
$n!$	$n(n-1)(n-2)\ldots 1$
Σ	suma
lim	límite
$\Delta t \to 0$	Δt tiende a cero
$\frac{dx}{dt}$	derivada de x respecto a t
$\frac{\partial x}{\partial t}$	derivada parcial de x respecto a t
$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$	integral definida $= F(x)\Big\|_{x_1}^{x_2} = F(x_2) - F(x_1)$

Abreviaturas de unidades

A	ampère	H	henry	nm	nanómetro (10^{-9} m)
Å	ángstrom (10^{-10} m)	h	hora	pt	pinta
atm	atmósfera	Hz	hertz	qt	quart
Btu	unidad térmica inglesa	in	pulgada	rev	revolución
Bq	becquerel	J	joule	R	roentgen
C	coulomb	K	kelvin	Sv	sievert
°C	grados centígrados	kg	kilogramo	s	segundo
cal	caloría	km	kilómetro	T	tesla
Ci	curie	keV	kilo-electronvolt	u	unidad de masa unificada
cm	centímetro	lb	libra	V	volt
dyn	dina	L	litro	W	watt
eV	electronvolt	m	metro	Wb	weber
°F	grados Fahrenheit	MeV	mega-electronvolt	y	año
fm	femtometro, fermi (10^{-15} m)	Mm	megametro (10^{6} m)	yd	yarda
ft	pie	mi	milla	μm	micrometro (10^{-6} m)
Gm	gigametro (10^{9} m)	min	minuto	μs	microsegundo
G	gauss	mm	milímetro	μC	microcoulomb
Gy	gray	ms	milisegundo	Ω	ohm
g	gramo	N	newton		

Factores de conversión

Longitud

1 m = 39,37 in = 3,281 ft = 1,094 yd

1 m = 10^{15} fm = 10^{10} Å = 10^{9} nm

1 km = 0,6214 mi

1 mi = 5280 ft = 1,609 km

1 año-luz= 1 $c \cdot$ a = 9,461 × 10^{15} m

1 in = 2,540 cm

Volumen

1 L = 10^{3} cm^{3} = 10^{-3} m^{3} = 1,057 qt

Tiempo

1 h = 3600 s = 3,6 ks

1 a = 365,24 d = 3,156 × 10^{7} s

Velocidad

1 km/h = 0,278 m/s = 0,6214 mi/h

1 ft/s = 0,3048 m/s = 0,6818 mi/h

Ángulo y velocidad angular

1 rev = 2π rad = 360°

1 rad = 57,30°

1 rev/min = 0,1047 rad/s

Fuerza–presión

1 N = 10^{5} dina = 0,2248 lb

1 lb = 4,448 N

1 atm = 101,3 kPa = 1,013 bar = 76,00 cmHg = 14,70 lb/in^{2}

Masa

1 u = $[(10^{-3}\ \text{mol}^{-1})/N_A]$ kg = 1,661 × 10^{-27} kg

1 tonelada = 10^{3} kg = 1 Mg

1 slug = 14,59 kg

1 kg ≈ 2,205 lb

Energía–Potencia

1 J = 10^{7} erg = 0,7376 ft · lb = 9,869 × 10^{-3} atm · L

1 kW · h = 3,6 MJ

1 cal = 4,184 J = 4,129 × 10^{-2} atm · L

1 atm · L = 101,325 J = 24,22 cal

1 eV = 1,602 × 10^{-19} J

1 Btu = 778 ft · lb = 252 cal = 1054 J

1 caballo de vapor = 550 ft · lb/s = 746 W

Conductividad térmica

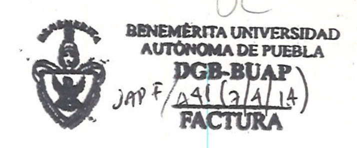
1 W/(m · K) = 6,938 Btu · in/(h · ft^{2} · °F)

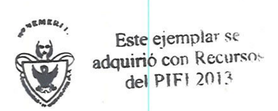
Campo magnético

1 T = 10^{4} G

Viscosidad

1 Pa · s = 10 poise





SEXTA EDICIÓN

FÍSICA PARA LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA

VOLUMEN 1C

Termodinámica

SEXTA EDICIÓN

FÍSICA PARA LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA

VOLUMEN 1C
Termodinámica

Paul A. Tipler
Gene Mosca



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona • Bogotá • Buenos Aires • Caracas • México

Registro bibliográfico (ISBD)

Tipler, Paul A.

[Physics for scientists and engineers. Español]

Física para la ciencia y la tecnología. Termodinámica / Paul A. Tipler, Gene Mosca ; coordinador y traductor: José Casas Vázquez; traductores: Albert Bramon Planas… [et al.]. – Barcelona : Reverté, 2010.

XXII , P. 563-692, [12] p. : il. col. ; 27 cm.

Índice.

DL B-28877-2011. – ISBN 978-84-291-4423-9

1. Física. I. Mosca. Gene, coaut. II. Casas-Vázquez, José, coord., trad. III. Bramon Planas, Albert, trad. IV. Título.

53

Título de la obra original:

Physics for Scientists and Engineers, Sixth Edition.

Edición original en lengua inglesa publicada por

W. H. FREEMAN AND COMPANY, New York and Basingstoke

41 Madison Avenue, New York (NY) – U.S.A.

Edición en español:

ISBN: 978-84-291-4423-9 Volumen 1C

ISBN: 978-84-291-4428-4 Obra completa

REIMPRESIÓN AGOSTO 2011

Versión española:

COORDINADOR Y TRADUCTOR

Dr. José Casas-Vázquez

Catedrático de Física de la Materia Condensada

TRADUCTORES

Dr. Albert Bramon Planas

Catedrático de Física Teórica

Dr. Josep Enric Llebot Rabagliati

Catedrático de Física de la Materia Condensada

Dr. Fernando M. López Aguilar

Catedrático de Física Aplicada

Dr. Vicenç Méndez López

Profesor Agregado de Física de la Materia Condensada

Departamento de Física

Universidad Autónoma de Barcelona

España

MAQUETACIÓN: REVERTÉ-AGUILAR

CORRECCIÓN DE ESTILO: CARLOS CISTUÉ SOLÁ

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15. Local B

Tel: (34) 93 419 33 36

Fax: (34) 93 419 51 89

08029 Barcelona. ESPAÑA

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Impreso en España - *Printed in Spain*

Depósito legal: B-28877-2011

Impresión y encuadernación: Liberdúplex, S.L.U.

1340

PT: Para Claudia

GM: Para Vivian

Índice resumido de la obra completa

Índice abreviado de la obra completa

VOLUMEN 1

Volumen 1A

PARTE I MECÁNICA



Thinkstock/Alamy

Volumen 1B

PARTE II OSCILACIONES Y ONDAS

Volumen 1C

PARTE III TERMODINÁMICA

VOLUMEN 2

Volumen 2A

PARTE IV ELECTRICIDAD Y MAGNETISMO

Volumen 2B

PARTE V LUZ

FÍSICA MODERNA

PARTE VI MECÁNICA CUÁNTICA, RELATIVIDAD Y ESTRUCTURA DE LA MATERIA

APÉNDICES Y RESPUESTAS

Índice analítico

Volumen 1C

Capítulo 20

PROPIEDADES Y PROCESOS TÉRMICOS / 665

ÍNDICE ALFABÉTICO / I.1

Prefacio

La sexta edición de *Física para la ciencia y la tecnología* presenta un texto y herramientas *online* completamente integrados que ayudarán a los estudiantes a aprender de un modo más eficaz y que permitirá a los profesores adaptar sus clases para enseñar de un modo más eficiente.

El texto incluye un nuevo enfoque estratégico de resolución de problemas, un apéndice de matemáticas integrado y nuevas herramientas para mejorar la comprensión conceptual. Los nuevos temas de actualidad en física destacan temas innovadores que ayudan a los estudiantes a relacionar lo que aprenden con las tecnologías del mundo real.

CARACTERÍSTICAS CLAVE



ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

En la sexta edición destaca una nueva estrategia de resolución de problemas en la que los Ejemplos siguen un formato sistemático de **Planteamiento**, **Solución** y **Comprobación**. Este formato conduce a los estudiantes a través de los pasos implicados en el análisis del problema, la resolución del problema y la comprobación de sus respuestas. Los Ejemplos a menudo incluyen útiles secciones de **Observación** que presentan formas alternativas de resolución de problemas, hechos interesantes, o información adicional relativa a los conceptos presentados. Siempre que se considera necesario, los Ejemplos van seguidos de **Problemas Prácticos** para que los estudiantes puedan evaluar su dominio de los conceptos.

En esta edición, las etapas de resolución de problemas siguen contando con las ecuaciones necesarias al lado, de manera que a los estudiantes les resulte más fácil seguir el razonamiento.

Después de cada enunciado del problema, los estudiantes van al **Planteamiento** del problema. Aquí, el problema se analiza tanto conceptualmente como visualmente.

En la sección **Solución**, cada paso de la solución se presenta con un enunciado escrito en la columna de la izquierda y las ecuaciones matemáticas correspondientes en la columna de la derecha.

La **Comprobación** recuerda a los estudiantes que han de verificar que sus resultados son precisos y razonables.

La **Observación** sugiere una forma distinta de enfocar un ejemplo o da información adicional relevante para el ejemplo.

A la solución le sigue normalmente un **Problema Práctico**, lo que permite a los estudiantes comprobar su comprensión. Al final del capítulo se incluyen las respuestas para facilitar una comprobación inmediata.



Ejemplo 3.4 Tomando una curva

Un coche se mueve hacia el este a 60 km/h. Toma una curva y 5 s más tarde viaja hacia el norte a 60 km/h. Determinar la aceleración media del coche.

PLANTEAMIENTO Calculamos la aceleración media a partir de su definición, $\vec{a}_m = \Delta\vec{v}/\Delta t$. Primero calculamos $\Delta\vec{v}$ que es el vector que sumado a $\vec{v}_i$ nos da $\vec{v}_f$.

SOLUCIÓN

1. La aceleración media es el cociente entre la variación de velocidad y el intervalo de tiempo: $\vec{a}_m = \dfrac{\Delta\vec{v}}{\Delta t}$
2. Para hallar $\Delta\vec{v}$, debemos especificar primero $\vec{v}_i$ y $\vec{v}_f$. Dibujemos $\vec{v}_i$ y $\vec{v}_f$ (figura 3.7*a*), y tracemos el diagrama de suma vectorial (figura 3.7*b*) correspondiente a $\vec{v}_f = \vec{v}_i + \Delta\vec{v}$:
3. El cambio de velocidad viene determinado por las velocidades inicial y final: $\vec{v}_f = \vec{v}_i + \Delta\vec{v}$
4. Sustituya los resultados anteriores para determinar la aceleración media: $\vec{a}_m = \dfrac{\vec{v}_f - \vec{v}_i}{\Delta t} = \dfrac{60\text{ km/h}\,\hat{j} - 60\text{ km/h}\,\hat{i}}{5{,}0\text{ s}}$
5. Convierta 60 km/h a metros por segundo: $60\text{ km/h} \times \dfrac{1\text{ h}}{3600\text{ s}} \times \dfrac{1000\text{ m}}{1\text{ km}} = 16{,}7\text{ m/s}$
6. Exprese la aceleración en metros por segundo al cuadrado: $\vec{a}_m = \dfrac{\vec{v}_f - \vec{v}_i}{\Delta t} = \dfrac{16{,}7\text{ m/s}\,\hat{j} - 16{,}7\text{ m/s}\,\hat{i}}{5{,}0\text{ s}} = \boxed{-3{,}4\text{ m/s}^2\,\hat{i} + 3{,}4\text{ m/s}^2\,\hat{j}}$

COMPROBACIÓN La componente de la velocidad en dirección este disminuye de 60 km/h a cero, de tal forma que cabría esperar que la componente x de la aceleración fuese negativa. Así mismo, la componente de la velocidad en dirección norte aumenta de cero a 60 km/h, de forma que cabría esperar que la componente y de la aceleración fuese positiva. El resultado del apartado 6 concuerda con estas expectativas.

OBSERVACIÓN Obsérvese que el coche sigue acelerando aunque el módulo de su velocidad se mantenga constante.

PROBLEMA PRÁCTICO 3.1 Determinar el módulo y la dirección del vector aceleración media.

FIGURA 3.7

En casi todos los capítulos se incluye un recuadro llamado **Estrategia de resolución de problemas** para reforzar el formato **Planteamiento**, **Solución** y **Comprobación** para solucionar satisfactoriamente los problemas.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Velocidad relativa

PLANTEAMIENTO El primer paso para la resolución de problemas de velocidad relativa es identificar y marcar los sistemas de referencia relevantes. Aquí les llamaremos sistema de referencia A y B.

SOLUCIÓN

1. Utilizando $\vec{v}_{pB} = \vec{v}_{pA} + \vec{v}_{AB}$ (ecuación 3.9), relacione la velocidad del objeto móvil (partícula p) relativa al sistema A con la velocidad de la partícula relativa al sistema B.
2. Trace un diagrama de suma vectorial para la ecuación $\vec{v}_{pB} = \vec{v}_{pA} + \vec{v}_{AB}$. Incluya ejes de coordenadas en el dibujo.
3. Calcule la incógnita en cuestión. Utilice la trigonometría cuando sea necesario.

COMPROBACIÓN Asegúrese de que obtiene la velocidad o posición del cuerpo respecto del sistema de referencia correcto.



APÉNDICE DE MATEMÁTICAS INTEGRADO

Esta edición ha mejorado el apoyo matemático a los estudiantes que estudian Matemáticas al mismo tiempo que introducción a la Física o a los estudiantes que requieren repasar las Matemáticas.

El **Apéndice de Matemáticas completo**

- revisa resultados básicos de álgebra, geometría, trigonometría y cálculo,
- relaciona conceptos matemáticos con conceptos físicos del libro,
- proporciona Ejemplos y Problemas Prácticos para que los estudiantes puedan comprobar su comprensión de los conceptos matemáticos.

Ejemplo M.13 Desintegración radiactiva del cobalto-60

El período de semidesintegración del cobalto-60 (^{60}Co) es 5,27 años. A $t = 0$ se tiene una muestra de ^{60}Co de masa 1,20 mg. ¿Cuánto tiempo t (en años) habrá de transcurrir para que 0,400 mg de la muestra de ^{60}Co se hayan desintegrado?

PLANTEAMIENTO En la deducción del período de semidesintegración pusimos $N/N_0 = 1/2$. En este ejemplo, hemos de hallar el tiempo de permanencia de dos tercios de la muestra, es decir, cuando la fracción N/N_0 sea de 0,667.

SOLUCIÓN

1. Expresar la fracción N/N_0 como una función exponencial: $\frac{N}{N_0} = 0{,}667 = e^{-\lambda t}$
2. Obtener los valores recíprocos de ambos miembros: $\frac{N_0}{N} = 1{,}50 = e^{\lambda t}$
3. Despejar t: $t = \frac{\ln 1{,}50}{\lambda} = \frac{0{,}405}{\lambda}$
4. La constante de desintegración está relacionada con el período de semidesintegración por medio de $\lambda = (\ln 2)/t_{1/2}$ (ecuación M.70). Sustituir $(\ln 2)/t_{1/2}$ por λ y calcular el tiempo: $t = \frac{\ln 1{,}5}{\ln 2} t_{1/2} = \frac{\ln 1{,}5}{\ln 2} \times 5{,}27 \text{ años} = 3{,}08 \text{ años}$

COMPROBACIÓN Para que la masa de una muestra de ^{60}Co decreciese hasta el 50% de su masa inicial habrían de transcurrir 5,27 años. Por lo tanto, es de esperar que la muestra tardase menos de 5,27 años para perder el 33,3% de su masa. Por tanto, el resultado obtenido (3,08 años), concuerda con lo esperado.

PROBLEMAS PRÁCTICOS

27. La constante de tiempo de descarga de un condensador en un circuito RC es el tiempo que tarda el condensador en descargarse hasta e^{-1} (o sea 0,368) veces su carga a $t = 0$. Si $\tau = 1$ s para un condensador, ¿cuánto tiempo t (en segundos) habrá de transcurrir para descargarse hasta el 50% de su carga inicial?
28. Si la población de coyotes en un determinado lugar está creciendo a un ritmo del 8,0% por década y continúa creciendo al mismo ritmo indefinidamente, ¿en cuántos años se alcanzará una población 1,5 veces la actual?

M.12 CÁLCULO INTEGRAL

El **cálculo integral** se puede considerar el inverso del cálculo diferencial. Si una función $f(t)$ se integra, se obtiene una función $F(t)$, de forma que $f(t)$ es la derivada de $F(t)$ con respecto a t.

LA INTEGRAL COMO UN ÁREA BAJO UNA CURVA. ANÁLISIS DIMENSIONAL

La integración está relacionada con el problema de hallar el área bajo una curva. La figura M.27 muestra una función $f(t)$. El área del elemento sombreado es aproximadamente $f_i\,\Delta t_i$, en donde f_i se calcula en un punto cualquiera del intervalo Δt_i. Esta aproximación mejora si Δt_i es muy pequeño. Se halla el área total desde t_1 hasta t_2 sumando todos los elementos de área desde t_1 a t_2 y tomando el límite cuando Δt_i tiende a cero. Este límite se denomina la **integral** de f extendida al intervalo t_1, t_2 y se escribe

$$\int f\,dt = \text{área}_i = \lim_{\Delta t_i \to 0} \sum_i f_i \Delta t_i \qquad \text{M.74}$$

Las dimensiones físicas de una integral de una función $f(t)$ se hallan multiplicando las dimensiones del integrando (la función que se ha de integrar) por las dimensiones de la variable de in-

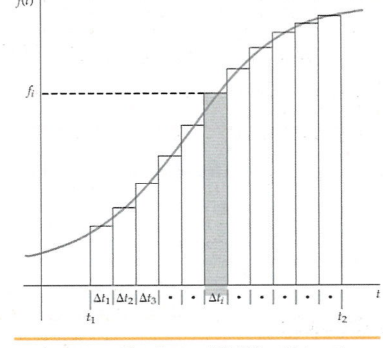


FIGURA M.27 Función general $f(t)$. El área del elemento sombreado es aproximadamente $f_i\,\Delta t_i$, en donde f_i se calcula para un punto cualquiera del intervalo.

Además, las notas al margen permiten a los estudiantes ver fácilmente la relación entre los conceptos físicos del texto y los conceptos matemáticos.



Véase el
Apéndice de matemáticas
para más información sobre
Cálculo diferencial

¡NUEVO! PEDAGOGÍA PARA ASEGURAR LA COMPRENSIÓN CONCEPTUAL

Se han añadido herramientas prácticas para los estudiantes para facilitar un mejor comprensión conceptual de la física.

- Se han introducido nuevos **Ejemplos conceptuales**, para ayudar a los estudiantes a comprender en profundidad conceptos físicos esenciales. Estos ejemplos utilizan la estrategia **Planteamiento**, **Solución** y **Comprobación**, de modo que los estudiantes no sólo obtienen una comprensión conceptual básica sino que tienen que evaluar sus respuestas.

Ejemplo 8.12 Colisiones con masilla — *Conceptual*

María tiene dos bolas de la misma masa, una bola de masilla y otra de goma. Lanza la bola de masilla contra un bloque suspendido por dos cuerdas como se muestra en la figura 8.20. La bola impacta contra el bloque y cae al suelo. Como consecuencia, el bloque asciende hasta una altura máxima h. Si hubiera lanzado la bola de goma con la misma velocidad, ¿el bloque habría ascendido a una altura mayor que h? La goma, a diferencia de la masilla, es elástica y hubiera rebotado contra el bloque.

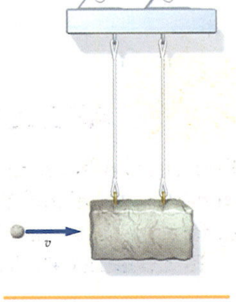


FIGURA 8.20

PLANTEAMIENTO Durante el impacto, el cambio de momento del sistema bola-bloque es cero. Cuanto mayor es el cambio de momento de la bola, mayor será el cambio de momento del bloque. ¿Aumenta más el cambio de momento de la bola si rebota en el bloque que si no lo hace?

SOLUCIÓN

La bola de masilla pierde una fracción importante de su momento inicial. La bola de goma perdería todo el momento inicial para ganar momento en la dirección opuesta. Por tanto, la bola de goma perdería mayor cantidad de momento que la bola de masilla.

El bloque ascendería hasta una mayor altura después de ser impactado con la bola de goma que si hubiese sido impactado por la bola de masilla.

COMPROBACIÓN El bloque ejerce un impulso hacia atrás sobre la bola de masilla hasta hacerla parar. El mismo impulso hace detener la bola de goma, pero además el bloque ejerce un impulso adicional que la hacer retroceder. Así, el bloque ejerce un mayor impulso sobre la bola de goma que sobre la de masilla. Según la tercera ley de Newton, el impulso de la bola sobre el bloque es igual y opuesto al impulso del bloque sobre la bola. Entonces, la bola de goma ejerce un impulso mayor sobre el bloque confiriéndole un mayor cambio de momento.

- Las nuevas **Comprobaciones de conceptos** facilitan a los estudiantes comprobar su comprensión conceptual de conceptos físicos mientras leen los capítulos. Las respuestas están situadas al final de cada capítulo para permitir una comprobación inmediata. Las comprobaciones de conceptos se colocan cerca de temas relevantes, de modo que los estudiantes puedan releer inmediatamente cualquier material que no comprendan del todo.
- Los nuevos **avisos de errores frecuentes**, identificados mediante signos de exclamación, ayudan a los estudiantes a evitar errores habituales. Estos avisos están situados cerca de los temas que habitualmente causan confusión, de manera que los estudiantes puedan resolver de inmediato cualquier dificultad.



COMPROBACIÓN CONCEPTUAL 3.1

La figura 3.9 es el diagrama del movimiento de la saltadora antes, durante y después del instante de tiempo t_6, cuando se halla momentáneamente en reposo en el punto más bajo de su descenso. En la parte de su ascenso mostrada en el esquema, la velocidad de la saltadora aumenta. Utilice este diagrama para determinar la dirección de la aceleración de la saltadora (*a*) en el instante t_6 y (*b*) en el instante t_9.

donde U_0, la constante arbitraria de integración, es el valor de la energía potencial para $y = 0$. Como sólo definimos la variación de energía potencial, el valor real de U no es importante. Por ejemplo, si a la energía potencial gravitatoria del sistema Tierra-esquiador se le asigna un valor igual a cero cuando el esquiador está en el fondo de la pista, su valor a la altura h sobre este nivel es mgh. También podemos asignar el valor cero de energía potencial al momento en que el esquiador está en un punto P a medio camino de la pendiente, en cuyo caso su valor en cualquier otro punto sería mgy, donde y es la distancia del esquiador respecto al punto P.

Tenemos libertad para dar a U el valor cero en cualquier punto de referencia.



TEMAS DE ACTUALIDAD EN FÍSICA

Los **temas de actualidad en Física**, que aparecen al final de ciertos capítulos, tratan de aplicaciones actuales de la Física y relacionan estas aplicaciones con conceptos descritos en los capítulos. Estos temas van desde un parque eólico hasta termómetros moleculares y motores de detonación pulsar.

Temas de actualidad en Física

Soplando aire cálidos

Los parques eólicos están desperdigados por la costa danesa, las planicies del alto medio-oeste de EE.UU. y las montañas desde California hasta Vermont. El aprovechamiento de la energía cinética del viento no es nada nuevo. Durante siglos, los molinos de viento se han utilizado para bombear agua, ventilar minas[1] y moler el grano.

En la actualidad, las turbinas de viento hacen funcionar generadores eléctricos. Esas turbinas transforman energía cinética en energía electromagnética. Las turbinas modernas tienen precios, tamaños y rendimientos muy variados. Algunas de ellas son pequeñas y sencillas máquinas que cuestan unos 500 dólares y producen unos 100 watts de potencia.[2] Otras son gigantes y complejas y cuestan unos 2 millones de dólares pero generan hasta 2,5 MW por turbina.[3] Todas ellas funcionan gracias a una fuente de energía fácilmente disponible —el viento.

La teoría que hay detrás de la conversión de energía cinética en electromagnética es simple. Las moléculas de aire golpean sobre las aspas de la hélice y hacen girar la turbina. Las aspas hacer girar unos engranajes que hacen aumentar la velocidad de rotación que a su vez hace girar el rotor generador. El generador envía energía electromagnética a cables que soportan alta tensión.

Sin embargo, la conversión de la energía cinética del viento en energía electromagnética no es perfectamente eficiente; de hecho, no puede ser 100% eficiente. Si las turbinas convirtieran completamente la energía cinética del viento en energía eléctrica, el aire saldría de las turbinas sin energía cinética. Es decir, las turbinas pararían el aire. Si la turbina parase completamente el aire, éste fluiría alrededor de la turbina en lugar de fluir a través de ella.

Así, la turbina debe ser capaz de capturar la energía cinética del aire en movimiento y de evitar el flujo de aire a su alrededor. Las turbinas propulsadas por hélices son las más comunes y su eficiencia teórica varía de 30% a 59%.[4] (Las eficiencias teóricas varían en función de cómo el aire fluye alrededor de la turbina y a través de las hélices.)

En resumen, ni la más eficiente de las turbinas puede convertir el 100% de la energía disponible. ¿Qué sucede? Antes de llegar a la turbina el aire fluye de forma laminar mientras que al dejar atrás la turbina el aire se vuelve turbulento. La componente rotacional del movimiento del aire de detrás de la turbina, aumenta su energía aunque también hay alguna disipación debida a la viscosidad del aire. Si un determinado volumen de aire se mueve más lentamente, aparecerá un rozamiento entre este aire y el aire más veloz que fluye a su alrededor.[5] Las hélices se calientan y el aire también. Los engranajes de la turbina también disipan energía debido al rozamiento. Las hélices vibran individualmente —la energía absorbida para producir estas vibraciones también hace disminuir la eficiencia. Finalmente, la turbina necesita corriente para hacer funcionar los motores que lubrican los engranajes y el motor que orienta la turbina en la dirección más apropiada para la captura del viento.

En definitiva, la mayoría de turbinas funcionan con una eficiencia de entre un 10 y un 20 por ciento,[6] pero siguen siendo un recurso energético más limpio que el petróleo. Uno de los propietarios de turbinas eólicas decía, "Lo fundamental del negocio de las turbinas radica en que nos ayuda a controlar nuestro futuro".[7]



Un parque eólico que convierte la energía cinética del aire en energía eléctrica. (*Image Slate.*)

1 Agricola, Georgius, *De Re Metallic*. (Herbert and Lou Henry Hoover, Transl.) Reprint Mineola, NY: Dover, 1950, 200–203.
2 Conally, Abe, and Conally, Josie, "Wind Powered Generator," *Make*, Feb. 2006, Vol. 5, 90–101.
3 "Why Four Generators May Be Better than One," *Modern Power Systems*, Dec. 2005, 30.
4 Gorban, A. N., Gorlov, A. M., and Silantyev, V. M., "Limits of the Turbine Efficiency for Free Fluid Flow." *Journal of Energy Resources Technology*, Dec. 2001, Vol. 123, 311–317.
5 Roy, S. B., S. W. Pacala, and R. L. Walko. "Can Large Wind Farms Affect Local Meteorology?" *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, Oct. 16, 2004, 109, D19101.
6 Gorban, A. N., Gorlov, A. M., and Silantyev, V. M., "Limits of the Turbine Efficiency for Free Fluid Flow." *Journal of Energy Resources Technology*, December 2001, Vol. 123, 311–317.
7. Wilde, Matthew, "Colwell Farmers Take Advantage of Grant to Produce Wind Energy." *Waterloo-Cedar Falls Courier*, May 1, 2006, B1+.

MATERIAL COMPLEMENTARIO Y RECURSOS ADICIONALES

Esta nueva edición dispone de gran cantidad de recursos y materiales complementarios para alumnos y profesores. Todos estos materiales se encuentran disponibles en su versión original en inglés.

Si es usted profesor y piensa utilizar este libro como texto para su asignatura, puede acceder al material complementario registrándose en la siguiente página web, www.reverte.com/microsites/tipler6ed, o contactando con promocion@reverte.com

También está disponible en soporte físico el siguiente material:

Para el alumno

Student Solutions Manual proporciona la resolución completa de los problemas impares de final de capítulo.

Volume 1 (Chapters 1-20, R) 9781429203029
Volume 2 (Chapters 21-33) 9781429203036
Volume 3 (Chapters 34-41) 9781429203012

Study Guide destaca las magnitudes físicas y ecuaciones clave y los errores que deben evitarse. Incluye problemas prácticos y cuestiones para mejorar la comprensión de los conceptos físicos, además de test para su comprobación.

Volume 1 (Chapters 1-20, R) 978071784678
Volume 2 (Chapters 21-33) 9781429204101
Volume 3 (Chapters 34-41) 9781429204118

Para el profesor

Instructor's Resource CD-ROM contiene ilustraciones en formato jpg, presentaciones PowerPoint, un completo *test bank* con más de 4000 problemas tipo test y las herramientas para diseñar presentaciones y páginas web.

Volume 1 (Chapters 1-20, R) 9780716784708
Volume 2 (Chapters 21-33) 9781429202688
Volume 3 (Chapters 34-41) 9781429202671

Answer Booklet with Solution CD Resource son libros que contienen las respuestas de todos los problemas de final de capítulo e incluyen un CD-ROM con sus resoluciones completas. Estas soluciones también están disponibles en el Instructor's CD-ROM.

Volume 1 (Chapters 1-20, R) 9780716784791
Volume 2 (Chapters 21-33) 9781429204576
Volume 3 (Chapters 34-41) 9781429205146

Puede adquirir este material en Los Andes Libros S.L. a través de su página web, www.andeslibros.com, o contactando con libros@andeslibros.com.

FLEXIBILIDAD PARA LOS CURSOS DE FÍSICA

Nos damos cuenta de que no todos los cursos de física son iguales. Para facilitar la utilización del libro, *Física para la ciencia y la tecnología* se halla disponible en las siguientes versiones:

Volumen 1 *Mecánica/Oscilaciones y ondas/Termodinámica* (Capítulos 1–20, R) 978-84-291-4429-1

Volumen 2 *Electricidad y magnetismo/Luz* (Capítulos 21–33) 978-84-291-4430-7

Volumen 1A *Mecánica* (Capítulos 1–13) 978-84-291-4421-5

Volumen 1B *Oscilaciones y ondas* (Capítulos 14–16) 978-84-291-4422-2

Volumen 1C *Termodinámica* (Capítulos 17–20) 978-84-291-4423-9

Volumen 2A *Electricidad y magnetismo* (Capítulos 21–30) 978-84-291-4424-6

Volumen 2B *Luz* (Capítulos 31–33) 978-84-291-4425-3

Física moderna *Mecánica cuántica, relatividad y estructura de la materia* (Capítulos R, 34–41) 978-84-291-4426-0

Apéndices y respuestas 978-84-291-4427-7

Agradecimientos

Queremos expresar nuestro agradecimiento a los diversos profesores, estudiantes, colaboradores y amigos que han contribuido a esta edición y a las anteriores.

Anthony J. Buffa, profesor emérito en California Polytechnic State University en California, escribió muchos de los nuevos problemas que aparecen al final de los capítulos y editó las secciones de problemas del final de cada capítulo. Laura Runkle escribió los Temas de actualidad en Física. Richard Mickey revisó la Revisión de matemáticas de la quinta edición, que ahora constituye el Apéndice de matemáticas de la sexta edición. David Mills, profesor emérito en el College of the Redwoods en California, revisó a fondo el Manual de Soluciones. Para redactar este libro y para comprobar la precisión y exactitud del texto y los problemas hemos contado con la ayuda inestimable de los siguientes profesores:

Thomas Foster
Southern Illinois University

Karamjeet Arya
San Jose State University

Mirley Bala
Texas A&M University—Corpus Christi

Michael Crivello
San Diego Mesa College

Carlos Delgado
Community College of Southern Nevada

David Faust
Mt. Hood Community College

Robin Jordan
Florida Atlantic University

Jerome Licini
Lehigh University

Dan Lucas
University of Wisconsin

Laura McCullough
University of Wisconsin, Stout

Jeannette Myers
Francis Marion University

Marian Peters
Appalachian State University

Todd K. Pedlar
Luther College

Paul Quinn
Kutztown University

Peter Sheldon
Randolph-Macon Woman's College

Michael G. Strauss
University of Oklahoma

Brad Trees
Ohio Wesleyan University

George Zober
Yough Senior High School

Patricia Zober
Ringgold High School

Muchos profesores y estudiantes han realizado revisiones exhaustivas y útiles de uno o más capítulos de esta edición. Cada uno de ellos ha contribuido de un modo fundamental a mejorar la calidad de esta revisión, y merecen por ello nuestro agradecimiento. Nos gustaría dar las gracias a los siguientes revisores:

Ahmad H. Abdelhadi
James Madison University

Edward Adelson
Ohio State University

Royal Albridge
Vanderbilt University

J. Robert Anderson
University of Maryland, College Park

Toby S. Anderson
Tennessee State University

Wickram Ariyasinghe
Baylor University

Yildirim Aktas
University of North Carolina, Charlotte

Eric Ayars
California State University

James Battat
Harvard University

Eugene W. Beier
University of Pennsylvania

Peter Beyersdorf
San Jose State University

Richard Bone
Florida International University

Juliet W. Brosing
Pacific University

Ronald Brown
California Polytechnic State University

Richard L. Cardenas
St. Mary's University

Troy Carter
University of California, Los Angeles

Alice D. Churukian
Concordia College

N. John DiNardo
Drexel University

Jianjun Dong
Auburn University

Fivos R Drymiotis
Clemson University

Mark A. Edwards
Hofstra University

James Evans
Broken Arrow Senior High

Nicola Fameli
University of British Columbia

N. G. Fazleev
University of Texas at Arlington

Thomas Furtak
Colorado School of Mines

Richard Gelderman
Western Kentucky University

Yuri Gershtein
Florida State University

Paolo Gondolo
University of Utah

Benjamin Grinstein
University of California, San Diego

Parameswar Hari
University of Tulsa

Joseph Harrison
University of Alabama—Birmingham

Patrick C. Hecking
Thiel College

Kristi R. G. Hendrickson
University of Puget Sound

Linnea Hess
Olympic College

Mark Hollabaugh
Normandale Community College

Daniel Holland
Illinois State University

Richard D. Holland II
Southern Illinois University

Eric Hudson
Massachusetts Institute of Technology

David C. Ingram
Ohio University

Colin Inglefield
Weber State University

Nathan Israeloff
Northeastern University

Donald J. Jacobs
California State University, Northridge

Erik L. Jensen
Chemeketa Community College

Colin P Jessop
University of Notre Dame

Ed Kearns
Boston University

Alice K. Kolakowska
Mississippi State University

Douglas Kurtze
Saint Joseph's University

Eric T. Lane
University of Tennessee at Chattanooga

Christie L. Larochelle
Franklin & Marshall College

Mary Lu Larsen
Towson University

Clifford L. Laurence
Colorado Technical University

Bruce W. Liby
Manhattan College

Ramon E. Lopez
Florida Institute of Technology

Ntungwa Maasha
Coastal Georgia Community Collegee and University Center

Jane H MacGibbon
University of North Florida

A. James Mallmann
Milwaukee School of Engineering

Rahul Mehta
University of Central Arkansas

R. A. McCorkle
University of Rhode Island

Linda McDonald
North Park University

Kenneth McLaughlin
Loras College

Eric R. Murray
Georgia Institute of Technology

Jeffrey S. Olafsen
University of Kansas

Richard P. Olenick
University of Dallas

Halina Opyrchal
New Jersey Institute of Technology

Russell L. Palma
Minnesota State University—Mankato

Todd K. Pedlar
Luther College

Daniel Phillips
Ohio University

Edward Pollack
University of Connecticut

Michael Politano
Marquette University

Robert L. Pompi
SUNY Binghamton

Damon A. Resnick
Montana State University

Richard Robinett
Pennsylvania State University

John Rollino
Rutgers University

Daniel V. Schroeder
Weber State University

Douglas Sherman
San Jose State University

Christopher Sirola
Marquette University

Larry K. Smith
Snow College

George Smoot
University of California at Berkeley

Zbigniew M. Stadnik
University of Ottawa

Kenny Stephens
Hardin-Simmons University

Daniel Stump
Michigan State University

Jorge Talamantes
California State University, Bakersfield

Charles G. Torre
Utah State University

Brad Trees
Ohio Wesleyan University

John K. Vassiliou
Villanova University

Theodore D. Violett
Western State College

Hai-Sheng Wu
Minnesota State University—Mankato

Anthony C. Zable
Portland Community College

Ulrich Zurcher
Cleveland State University

También estamos en deuda con los revisores de ediciones anteriores. Por lo que nos gustaría dar las gracias a los siguientes revisores, quienes nos proporcionaron un apoyo imprescindible mientras realizábamos la cuarta y la quinta ediciones:

Edward Adelson
The Ohio State University

Michael Arnett
Kirkwood Community College

Todd Averett
The College of William and Mary

Yildirim M. Aktas
University of North Carolina at Charlotte

Karamjeet Arya
San Jose State University

Alison Baski
Virginia Commonwealth University

William Bassichis
Texas A&M University

Joel C. Berlinghieri
The Citadel

Gary Stephen Blanpied
University of South Carolina

Frank Blatt
Michigan State University

Ronald Brown
California Polytechnic State University

Anthony J. Buffa
California Polytechnic State University

John E. Byrne
Gonzaga University

Wayne Carr
Stevens Institute of Technology

George Cassidy
University of Utah

Lay Nam Chang
Virginia Polytechnic Institute

I. V. Chivets
Trinity College, University of Dublin

Harry T. Chu
University of Akron

Alan Cresswell
Shippensburg University

Robert Coakley
University of Southern Maine

Robert Coleman
Emory University

Brent A. Corbin
UCLA

Andrew Cornelius
University of Nevada at Las Vegas

Mark W. Coffey
Colorado School of Mines

Peter P. Crooker
University of Hawaii

Jeff Culbert
London, Ontario

Paul Debevec
University of Illinois

Ricardo S. Decca
Indiana University-Purdue University

Robert W. Detenbeck
University of Vermont

N. John DiNardo
Drexel University

Bruce Doak
Arizona State University

Michael Dubson
University of Colorado at Boulder

John Elliott
University of Manchester, England

William Ellis
University of Technology — Sydney

Colonel Rolf Enger
U.S. Air Force Academy

John W. Farley
University of Nevada at Las Vegas

David Faust
Mount Hood Community College

Mirela S. Fetea
University of Richmond

David Flammer
Colorado School of Mines

Philip Fraundorf
University of Missouri, Saint Louis

Tom Furtak
Colorado School of Mines

James Garland
Retired

James Garner
University of North Florida

Ian Gatland
Georgia Institute of Technology

Ron Gautreau
New Jersey Institute of Technology

David Gavenda
University of Texas at Austin

Patrick C. Gibbons
Washington University

David Gordon Wilson
Massachusetts Institute of Technology

Christopher Gould
University of Southern California

Newton Greenberg
SUNY Binghamton

John B. Gruber
San Jose State University

Huidong Guo
Columbia University

Phuoc Ha
Creighton University

Richard Haracz
Drexel University

Clint Harper
Moorpark College

Michael Harris
University of Washington

Randy Harris
University of California at Davis

Tina Harriott
Mount Saint Vincent, Canada

Dieter Hartmann
Clemson University

Theresa Peggy Hartsell
Clark College

Kristi R.G. Hendrickson
University of Puget Sound

Michael Hildreth
University of Notre Dame

Robert Hollebeek
University of Pennsylvania

David Ingram
Ohio University

Shawn Jackson
The University of Tulsa

Madya Jalil
University of Malaya

Monwhea Jeng
University of California — Santa Barbara

James W. Johnson
Tallahassee Community College

Edwin R. Jones
University of South Carolina

Ilon Joseph
Columbia University

David Kaplan
University of California — Santa Barbara

William C. Kerr
Wake Forest University

John Kidder
Dartmouth College

Roger King
City College of San Francisco

James J. Kolata
University of Notre Dame

Boris Korsunsky
Northfield Mt. Hermon School

Thomas O. Krause
Towson University

Eric Lane
University of Tennessee, Chattanooga

Andrew Lang (graduate student)
University of Missouri

David Lange
University of California — Santa Barbara

Donald C. Larson
Drexel University

Paul L. Lee
California State University, Northridge

Peter M. Levy
New York University

Jerome Licini
Lehigh University

Isaac Leichter
Jerusalem College of Technology

William Lichten
Yale University

Robert Lieberman
Cornell University

Fred Lipschultz
University of Connecticut

Graeme Luke
Columbia University

Dan MacIsaac
Northern Arizona University

Edward McCliment
University of Iowa

Robert R. Marchini
The University of Memphis

Peter E. C. Markowitz
Florida International University

Daniel Marlow
Princeton University

Fernando Medina
Florida Atlantic University

Howard McAllister
University of Hawaii

John A. McClelland
University of Richmond

Laura McCullough
University of Wisconsin at Stout

M. Howard Miles
Washington State University

Matthew Moelter
University of Puget Sound

Eugene Mosca
U.S. Naval Academy

Carl Mungan
U.S. Naval Academy

Taha Mzoughi
Mississippi State University

Charles Niederriter
Gustavus Adolphus College

John W. Norbury
University of Wisconsin at Milwaukee

Aileen O'Donughue
St. Lawrence University

Jack Ord
University of Waterloo

Jeffry S. Olafsen
University of Kansas

Melvyn Jay Oremland
Pace University

Richard Packard
University of California

Antonio Pagnamenta
University of Illinois at Chicago

George W. Parker
North Carolina State University

John Parsons
Columbia University

Dinko Pocanic
University of Virginia

Edward Pollack
University of Connecticut

Robert Pompi
The State University of New York at Binghamton

Bernard G. Pope
Michigan State University

John M. Pratte
Clayton College and State University

Brooke Pridmore
Clayton State College

Yong-Zhong Qian
University of Minnesota

David Roberts
Brandeis University

Lyle D. Roelofs
Haverford College

R. J. Rollefson
Wesleyan University

Larry Rowan
University of North Carolina at Chapel Hill

Ajit S. Rupaal
Western Washington University

Todd G. Ruskell
Colorado School of Mines

Lewis H. Ryder
University of Kent, Canterbury

Andrew Scherbakov
Georgia Institute of Technology

Bruce A. Schumm
University of California, Santa Cruz

Cindy Schwarz
Vassar College

Mesgun Sebhatu
Winthrop University

Bernd Schuttler
University of Georgia

Murray Scureman
Amdahl Corporation

Marllin L. Simon
Auburn University

Scott Sinawi
Columbia University

Dave Smith
University of the Virgin Islands

Wesley H. Smith
University of Wisconsin

Kevork Spartalian
University of Vermont

Zbigniew M. Stadnik
University of Ottawa

G. R. Stewart
University of Florida

Michael G. Strauss
University of Oklahoma

Kaare Stegavik
University of Trondheim, Norway

Jay D. Strieb
Villanova University

Dan Styer
Oberlin College

Chun Fu Su
Mississippi State University

Jeffrey Sundquist
Palm Beach Community College — South

Cyrus Taylor
Case Western Reserve University

Martin Tiersten
City College of New York

Chin-Che Tin
Auburn University

Oscar Vilches
University of Washington

D. J. Wagner
Grove City College
Columbia University

George Watson
University of Delaware

Fred Watts
College of Charleston

David Winter

John A. Underwood
Austin Community College

John Weinstein
University of Mississippi

Stephen Weppner
Eckerd College

Suzanne E. Willis
Northern Illinois University

Frank L. H. Wolfe
University of Rochester

Frank Wolfs
University of Rochester

Roy C. Wood
New Mexico State University

Ron Zammit
California Polytechnic State University

Yuriy Zhestkov
Columbia University

Dean Zollman
Kansas State University

Fulin Zuo
University of Miami

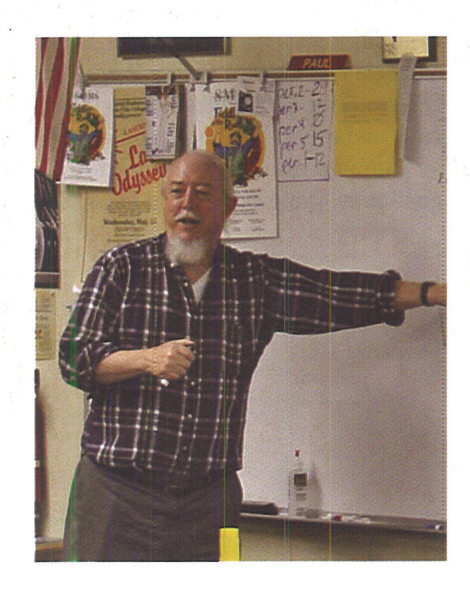
Es obvio que nuestro trabajo no termina nunca; por ello, esperamos recibir comentarios y sugerencias de nuestros lectores para poder mejorar el texto y corregir cualquier error. Si usted cree que ha hallado un error, o tiene cualquier otro comentario, sugerencia o pregunta, envíenos una nota a **producción@reverte.com** Incorporaremos las correcciones en el texto en posteriores reimpresiones.

Por último, nos gustaría agradecer a nuestros amigos de W. H. Freeman and Company su ayuda y aliento. Susan Brennan, Clancy Marshall, Kharissia Pettus, Georgia Lee Hadler, Susan Wein, Trumbull Rogers, Connie Parks, John Smith, Dena Digilio Betz, Ted Szczepanski y Liz Geller, quienes fueron muy generosos con su creatividad y duro trabajo en cada etapa del proceso.

También estamos agradecidos por las contribuciones y ayuda de nuestros colegas Larry Tankersley, John Ertel, Steve Montgomery y Don Treacy.

Acerca de los autores

Paul Tipler nació en la pequeña ciudad agrícola de Antigo, Wisconsin, en 1933. Realizó sus estudios medios en Oshkosh, Wisconsin, en donde su padre era superintendente de las Escuelas Públicas. Recibió el título de Bachelor of Science en la Universidad de Purdue en 1955 y obtuvo su Ph.D. en la Universidad de Illinois, en donde estudió la estructura del núcleo. Impartió la enseñanza durante un año en la Wesleyan University de Connecticut mientras redactaba su tesis. Después se trasladó a la Universidad de Oakland en Michigan, donde fue uno de los primeros miembros del Departamento de Física, y desempeñó un papel importante en el desarrollo de los planes de estudio. Durante los siguientes 20 años, enseñó casi todas las disciplinas de la física y escribió la primera y segunda ediciones de sus ampliamente difundidos textos *Física Moderna* (1969, 1978) y *Física* (1976, 1982). En 1982, se mudó a Berkeley, California, donde ahora reside y donde escribió *Física preuniversitaria* (1987) y la tercera edición de *Física* (1991). Además de la física, sus aficiones incluyen la música, excursionismo y camping. Es un excelente pianista de jazz y un buen jugador de póker.

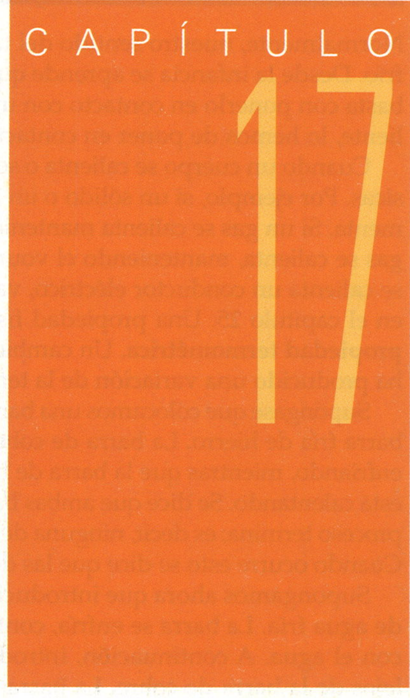


Gene Mosca nació en la ciudad de Nueva York y se crió en Shelter Island, en el Estado de Nueva York. Estudió en la Universidad de Villanova, en la Universidad de Michigan y en la Universidad de Vermont, donde obtuvo su Ph.D. en física. Recientemente jubilado, Gene Mosca ha sido profesor en la U.S. Naval Academy, donde fue el impulsor de numerosas mejoras en la enseñanza de la Física, tanto en los laboratorios como en las aulas. Proclamado por Paul Tipler como "el mejor crítico que he tenido", Mosca se ha convertido en coautor del libro a partir de su quinta edición.



PARTE III TERMODINÁMICA





CUANDO BENJAMIN FRANKLIN FUE A PARÍS, PRESENCIÓ EL PRIMER VUELO TRIPULADO CONOCIDO DE UN GLOBO DE AIRE CALIENTE. DESDE ENTONCES, LA GENTE HA ESTADO VOLANDO EN ARTEFACTOS DE ESTE TIPO. *(Corbis.)*

Temperatura y teoría cinética de los gases

? ¿Por qué asciende el globo cuando el aire de su interior se calienta? (Véase el ejemplo 17.7.)

Incluso los niños más pequeños entienden la diferencia entre caliente y frío, pero ¿qué es la temperatura? ¿En qué consiste una medida de esa propiedad? En el capítulo 17, iniciamos nuestro estudio de la temperatura.

Un piloto de avión o de globo y un buzo deben tener un buen conocimiento básico de las temperaturas del aire y del agua cuando planean sus vuelos y sus inmersiones. Los pilotos necesitan saber cómo afectan los cambios de temperatura del aire a su densidad y a los patrones de viento. Los buzos saben que los cambios en la temperatura corporal afectan a la cantidad de aire que han de utilizar en el transcurso de una inmersión. Son también conscientes de la importancia de igualar la presión sobre sus cuerpos y la de los gases dentro de su propio cuerpo. Para buzos y pilotos es de importancia vital saber cómo se comportan los gases con respecto a la temperatura. Por tanto, iniciamos nuestro estudio de la termodinámica con una discusión sobre la temperatura y un análisis de la ley de los gases ideales.

En este capítulo, veremos cómo puede definirse una escala lógica de temperaturas en función de las propiedades de los gases a bajas densidades y que la temperatura es una medida de la energía cinética molecular de un cuerpo.

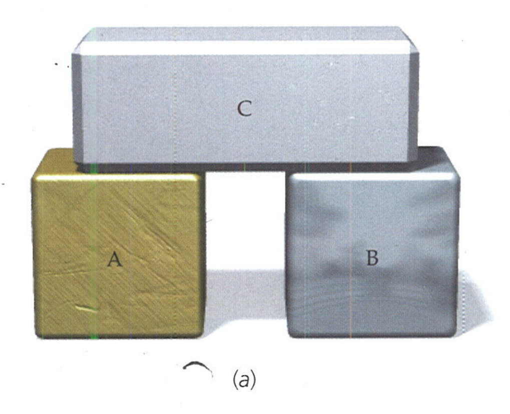
17.1 EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEMPERATURA

Normalmente, nuestro sentido del tacto puede decirnos si un objeto está caliente o frío. Desde la infancia se aprende que para conseguir que un objeto frío se caliente, basta con ponerlo en contacto con un cuerpo caliente. Y para enfriar un cuerpo caliente, lo hemos de poner en contacto con un objeto frío.

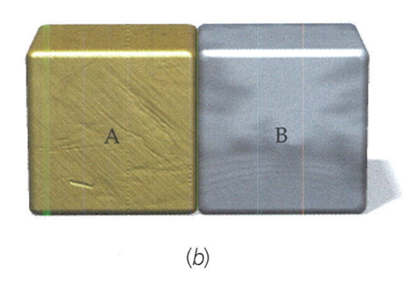
Cuando un cuerpo se calienta o se enfría, cambian algunas de sus propiedades físicas. Por ejemplo, si un sólido o un líquido se calientan, en general su volumen aumenta. Si un gas se calienta manteniendo la presión constante, éste se expande. Si el gas se calienta, manteniendo el voumen constante, entonces aumenta la presión. Si se calienta un conductor eléctrico, variará su resistencia eléctrica, como se estudiará en el capítulo 25. Una propiedad física que varía con la temperatura se denomina **propiedad termométrica**. Un cambio en una propiedad termométrica indica que se ha producido una variación de la temperatura del objeto.

Supóngase que colocamos una barra caliente de cobre en contacto estrecho con una barra fría de hierro. La barra de cobre se contrae ligeramente, indicando que se está enfriando, mientras que la barra de hierro se dilata ligeramente, lo que indica que se está calentando. Se dice que ambas barras están en **contacto térmico**. Finalmente, este proceso termina; es decir, ninguna de las dos barras varía posteriormente de longitud. Cuando ocurre esto se dice que las dos barras están en **equilibrio térmico** entre sí.

Supongamos ahora que introducimos la barra de cobre caliente en una corriente de agua fría. La barra se enfría, contrayéndose hasta alcanzar el equilibrio térmico con el agua. A continuación, introducimos la barra de hierro fría en la corriente, lejos de la barra de cobre. La barra de hierro se calentará hasta alcanzar el equilibrio térmico con el agua. Si ahora sacamos las barras y las colocamos en contacto una con otra, observaremos que sus longitudes no cambian. Ambas están en equilibrio térmico entre sí. Aunque este hecho es de sentido común, no existe ningún procedimiento lógico para su deducción. Constituye el **principio cero de la termodinámica** (figura 17.1):



(*a*)



(*b*)

FIGURA 17.1 Principio cero de la termodinámica. (*a*) Los sistemas A y B están en contacto térmico con el sistema C, pero no entre sí. Cuando A y B están cada uno en equilibrio térmico con C, están en equilibrio térmico entre sí, como puede comprobarse colocándolos en contacto, como se muestra en (*b*).

> Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.
>
> PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Se dice que dos objetos tienen la misma *temperatura* cuando están en equilibrio térmico entre sí. Como veremos, el principio cero nos permite definir una escala de temperatura.

ESCALAS DE TEMPERATURA CELSIUS Y FAHRENHEIT

Para establecer una escala de temperatura, se puede utilizar cualquier propiedad termométrica. Un termómetro común de mercurio está compuesto por un bulbo y un tubo de vidrio que contienen una cantidad fija de mercurio.* Cuando se calienta el mercurio al colocar el termómetro en contacto con un cuerpo más caliente, el mercurio se dilata más que el vidrio y aumenta la longitud de la columna de mercurio. Podemos crear una escala de temperatura a lo largo del tubo de vidrio del modo siguiente. Primero, se coloca el termómetro en una mezcla de hielo y agua en equilibrio† a una presión de 1 atm. Cuando el termómetro está en equilibrio con el hielo y el agua, se marca la posición de la columna de mercurio sobre el tubo de vidrio. Esta es la **temperatura del punto del hielo** (también denominada **punto de congelación normal** del agua). A continuación, se coloca el termómetro en agua hirviendo a una presión de 1 atm y, cuando el termómetro queda en equilibrio tér-

* Como el mercurio es muy tóxico, hoy en día se usan más los termómetros de alcohol.

† El agua y el hielo en equilibrio constituyen un baño a temperatura constante. Cuando se coloca hielo en agua caliente, ésta se enfría y parte del hielo funde. Finalmente, se alcanza el equilibrio térmico y no se funde más hielo. Si el sistema se calienta ligeramente, se funde algo más de hielo, pero la temperatura no varía en tanto exista algo de hielo.

mico con el agua hirviendo, se marca la nueva posición de la columna de mercurio. Esta es la **temperatura del punto del vapor** (también denominada **punto de ebullición normal** del agua).

La **escala de temperatura Celsius** define la temperatura del punto del hielo como cero grados Celsius (0 °C) y la temperatura del punto del vapor como 100 °C. El espacio de la columna entre las marcas 0° y 100° se divide en 100 intervalos iguales (grados). Las marcas de los grados se extienden por debajo y por encima de estos puntos. Si L_t es la longitud de la columna de mercurio, la temperatura Celsius, t_C, viene dada por

$$t_C = \frac{L_t - L_0}{L_{100} - L_0} \times 100° \qquad 17.1$$

donde L_0 es la longitud de la columna de mercurio cuando el termómetro está dentro de un baño de hielo, y L_{100} es su longitud cuando el termómetro está en el baño de vapor. La temperatura normal del cuerpo humano medido en la escala Celsius es de 37 °C, aproximadamente.

Históricamente, la **escala de temperatura Fahrenheit** (usada habitualmente en los países de habla inglesa) define como 32 °F la temperatura del punto del hielo y como 212 °F* la del punto de ebullición del agua. Obsérvese que entre la temperatura del punto del hielo y la del punto del vapor hay 100 grados Celsius y 180 grados Fahrenheit. Un cambio de temperatura de un grado Celsius es, por lo tanto, igual a un cambio de 1,8 = 9/5 grados Fahrenheit. Para convertir una temperatura dada en una escala a la otra, debemos tener también en cuenta que las temperaturas cero de ambas no son iguales. La relación general entre una temperatura Fahrenheit t_F y una temperatura Celsius t_C es

$$t_C = \tfrac{5}{9}(t_F - 32°) \qquad (\text{o } t_F = \tfrac{9}{5}t_C + 32°) \qquad 17.2$$

CONVERSIÓN FAHRENHEIT-CELSIUS

Hoy en día, se suele definir la escala Fahrenheit utilizando la ecuación (17.2), siendo t_C la temperatura *Celsius*.

Ejemplo 17.1 Conversión de temperaturas Fahrenheit y Celsius

Una madre mide la temperatura de su hija de seis meses con un termómetro Celsius, y observa que es de 40,0 °C. Entonces consulta por teléfono al médico y cuando le dice la temperatura de la niña, el médico le pregunta a qué valor Fahrenheit correspondería. Ella hace la conversión utilizando la ecuación 17.2 y obtiene 102 °F. ¿Ha realizado la conversión correctamente?

PLANTEAMIENTO Despejar t_F haciendo uso de $t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32°)$ (ecuación 17.2), siendo $t_C = 40{,}0°$.

SOLUCIÓN

1. Despejar $t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32°)$ (ecuación 17.2) en función de t_C: $t_F = \frac{9}{5}t_C + 32°$

2. Reemplazar $t_C = 40{,}0$ °C: $t_F = \frac{9}{5}(40{,}0°) + 32° = \boxed{104 \text{ °F}}$

El resultado de la madre está por debajo de éste en 2 °F.

COMPROBACIÓN La temperatura de 40 °C es el 40% del intervalo entre 0 °C y 100 °C, y la temperatura de 72 °F es el 40% del intervalo entre 0 °F y 180 °F. Por tanto, lo lógico es que la temperatura Fahrenheit sea 72 °F + 32 °F = 104 °F, lo que concuerda con el resultado del paso 2.

PROBLEMA PRÁCTICO 17.1 (*a*) Determinar la temperatura Celsius equivalente a 68 °F. (*b*) Determinar la temperatura Fahrenheit equivalente a −40 °C.

* Cuando el físico alemán Daniel Fahrenheit ideó su escala de temperatura, quería que todas las temperaturas mensurables fuesen positivas. Inicialmente, escogió 0 °F para la temperatura más baja que pudo obtener con una mezcla de hielo y agua salada, y 96 °F (un número conveniente con muchos divisores) para la temperatura del cuerpo humano. Luego, modificó su escala ligeramente para conseguir que el punto del hielo y el del vapor fuesen números enteros. Esto dio como resultado que la temperatura del cuerpo humano estuviese comprendida entre 98 °F y 99 °F.

Pueden utilizarse otras propiedades termométricas para construir termómetros y establecer escalas de temperatura. La figura 17.2 muestra una cinta o tira bimetálica compuesta por dos metales diferentes unidos entre sí. Cuando la cinta se calienta o se enfría, se curva para acomodarse a la diferencia de las dilataciones térmicas de los dos metales. La figura 17.3 muestra un arrollamiento bimetálico con una aguja que indica la temperatura sobre una escala adecuada. Cuando se calienta el termómetro, la espiral se curva más y la aguja se desplaza hacia la derecha. Este termómetro se calibra de la misma forma que un termómetro de mercurio, es decir, determinando el punto del hielo y el de ebullición del agua y dividiendo el intervalo entre ellos en 100 grados Celsius (o 180 grados Fahrenheit).

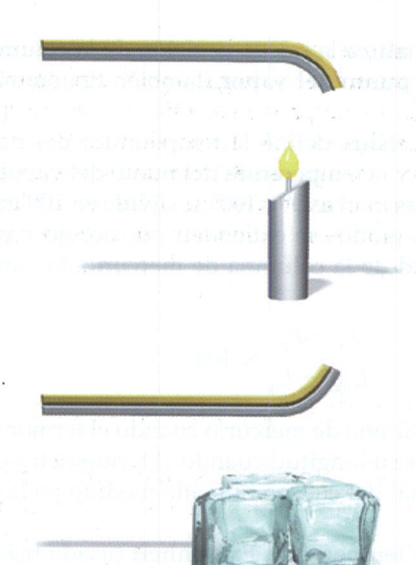
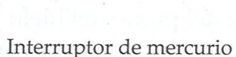
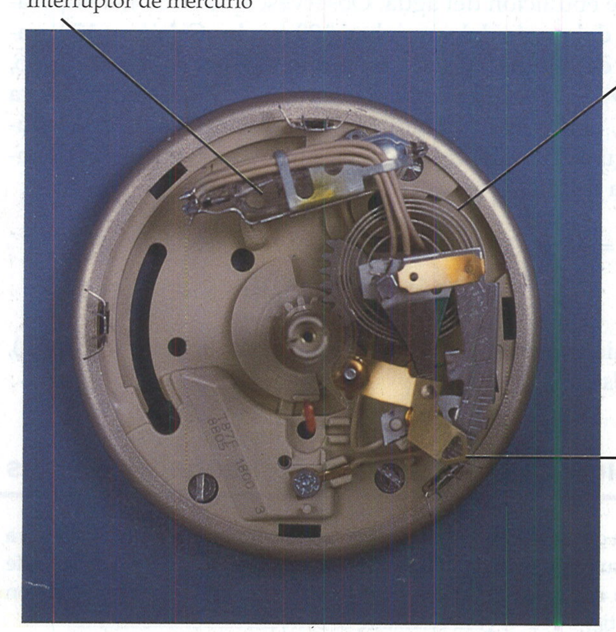



FIGURA 17.2 Cinta bimetálica. Cuando se calienta o se enfría, los dos metales se dilatan o contraen en diferente medida, haciendo que la cinta se curve.



(*a*)



(*b*)

FIGURA 17.3 (*a*) Termómetro que utiliza una cinta bimetálica en forma de arrollamiento en espiral. (La aguja roja está unida a uno de los extremos de la cinta.) Cuando el arrollamiento se calienta, la aguja gira en sentido horario porque el metal externo se dilata más que el interno. (*b*) Termostato casero. Cuando la habitación se calienta en exceso, la espiral se expansiona y el tubo montado sobre ella se inclina, de modo que el mercurio que contiene se desliza y cierra un interruptor eléctrico poniendo en marcha un acondicionador de aire. En la parte derecha puede verse una palanca de corredera montada sobre la espiral para ajustar la temperatura deseada. El circuito se abre cuando el aire más frío contrae suficientemente la espiral. (*(a) Gentileza de Taylor Precision Products. (b) Richard Menga/ Fundamental Photographs.)*

17.2 TERMÓMETROS DE GAS Y ESCALA DE TEMPERATURAS ABSOLUTAS

Todos los termómetros centígrados calibrados mediante agua con hielo y vapor de agua coinciden (por definición) a 0 °C y 100 °C, pero ofrecen lecturas ligeramente distintas en los puntos intermedios. Las discrepancias pueden ser muy grandes por encima del punto del vapor y por debajo del punto del hielo. Sin embargo, existe un grupo de termómetros en el que las temperaturas medidas concuerdan

muy bien incluso lejos de los puntos de calibración: se trata de los termómetros de gas. En una de sus versiones, el **termómetro de gas a volumen constante**, se mantiene constante el volumen del gas y su presión se utiliza como propiedad termométrica para medir temperaturas (figura 17.4). La presión P_0 del punto del hielo y la presión P_{100} del punto del vapor de agua se determinan situando el termómetro en baños agua-hielo y agua-vapor, y el intervalo entre ellos se divide en 100 grados iguales (escala Celsius). Si la presión es P_t en el baño cuya temperatura desea determinarse, dicha temperatura en grados Celsius se define por

$$t_C = \frac{P_t - P_0}{P_{100} - P_0} \times 100\ °C \qquad 17.3$$

TERMÓMETRO CELSIUS DE GAS A VOLUMEN CONSTANTE

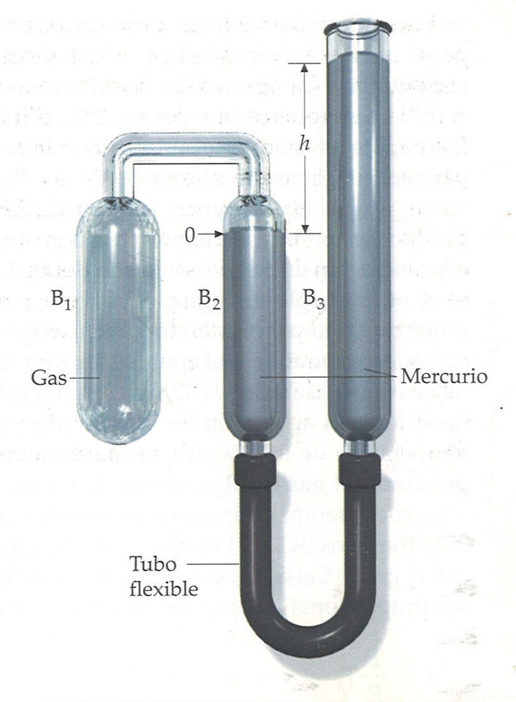


FIGURA 17.4 Termómetro de gas a volumen constante. Se mantiene constante el volumen subiendo o bajando el tubo B_3 de modo que se mantenga en la marca cero el mercurio que contiene el tubo B_2. Se escoge que la temperatura sea proporcional a la presión del gas contenido en el tubo B_1. Esta presión la indica la altura h de la columna de mercurio en el tubo B_3.

Supongamos que medimos una temperatura concreta, por ejemplo el punto de ebullición del azufre a 1 atm de presión, utilizando para ello cuatro termómetros de gas a volumen constante que contienen, cada uno de ellos, uno de los cuatro gases siguientes: aire, hidrógeno, nitrógeno u oxígeno. Los termómetros han sido calibrados y se han determinado para cada uno de ellos los valores de P_{100} y P_0. A continuación, se sumergen en azufre hirviendo, y cuando están en equilibrio térmico con el azufre, se mide la presión en cada uno de los termómetros. Luego, se calcula la temperatura haciendo uso de la ecuación 17.3. ¿Dará este proceso el mismo resultado en cada uno de los termómetros? Aunque parezca sorprendente, la respuesta es sí. Los cuatro termómetros miden la misma temperatura siempre que la densidad del gas en cada uno de ellos sea suficientemente baja.

Una medida de la densidad del gas en el termómetro es su presión en el punto del vapor, P_{100}. Si se varía la cantidad de gas en un termómetro a volumen constante, ya sea añadiendo o quitando gas, cambia tanto P_{100} como P_0. Por lo tanto, cada vez que se varía la cantidad de gas, el termómetro debe ser calibrado de nuevo. La figura 17.5 muestra los resultados de las medidas del punto de ebullición del azufre utilizando termómetros de gas a volumen constante llenos con diversos gases. En esta figura, se representa la temperatura medida en función de la presión del punto del vapor del agua, P_{100}, que se varía modificando la cantidad de gas contenido en el termómetro. Cuando se reduce dicha cantidad, la densidad del gas disminuye, y lo mismo le ocurre a la presión del punto del vapor del agua. A partir de esta figura se comprueba que la coincidencia entre los termómetros es muy grande cuando las densidades de los gases son bajas (P_{100} baja). En el límite, cuando la densidad del gas tiende a cero, todos los termómetros de gas dan exactamente el mismo valor para la temperatura de ebullición del azufre, con independencia de las propiedades del gas utilizado. Por supuesto, la temperatura de ebullición del azufre no tiene nada de especial. Los termómetros de gas a volumen constante y a densidades bajas concuerdan para cualquier temperatura. Por este motivo, los termómetros de gas a bajas densidades pueden utilizarse para definir la temperatura.

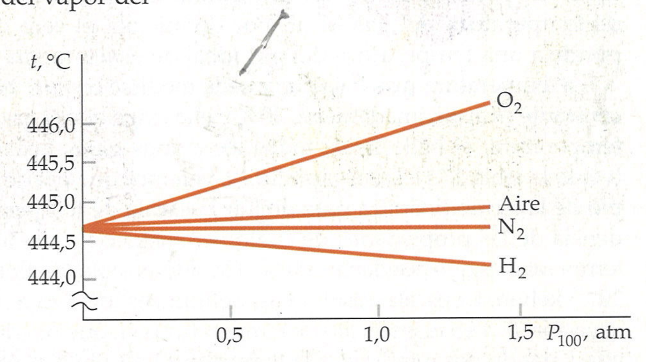


FIGURA 17.5 Temperatura del punto de ebullición del azufre medida con termómetros de gas a volumen constante rellenos con gases diferentes. Se modifica la presión en el punto de ebullición del agua P_{100} variando la cantidad de gas en los termómetros. Cuando se reduce la cantidad de gas, la temperatura del punto de ebullición del azufre medida por todos los termómetros se aproxima al valor 444,60 °C. Obsérvese que el eje de temperaturas muestra un intervalo que va desde 444 °C hasta 446 °C.

Consideremos a continuación una serie de medidas de temperatura con un termómetro de gas a volumen constante que contiene una cantidad de gas muy pequeña pero fija. De acuerdo con la ecuación 17.3, la presión P_t en el termómetro varía linealmente con la temperatura medida t_C. La figura 17.6 muestra una gráfica de la presión en función

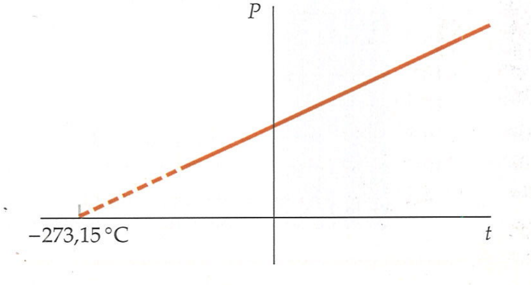


FIGURA 17.6 Gráfico que muestra la presión en función de la temperatura según la mide un termómetro de gas a volumen constante. Cuando se extrapola a presión nula, la gráfica corta al eje de temperaturas en el valor de −273,15 °C.

de la temperatura medida en un termómetro de gas a volumen constante. Cuando extrapolamos esta línea recta hasta presión cero, la temperatura tiende a −273,15 °C. Este límite es siempre el mismo con independencia del gas utilizado.

Un estado de referencia que puede reproducirse con mucha mayor precisión que el punto del hielo o el de ebullición del agua es el **punto triple del agua**, el cual se da a una temperatura y presión únicas en las que coexisten en equilibrio el agua, su vapor y el hielo (véase la figura 17.7). Este equilibrio tiene lugar a la presión de 4,58 mmHg y temperatura de 0,01 °C. La **escala de temperatura del gas ideal** se define de tal manera que la temperatura del punto triple sea 273,16 kelvins (K). (El kelvin es una unidad de temperatura que tiene el mismo tamaño que el grado Celsius.) Se define la temperatura T de cualquier otro estado de modo que sea proporcional a la presión de un termómetro de gas a volumen constante:



FIGURA 17.7 H_2O en su punto triple. Contiene agua, hielo y vapor de agua, todo en equilibrio. *(Richard Menga/Fundamental Photographs.)*

$$T = \frac{P}{P_3} T_3 \qquad 17.4$$

ESCALA DE TEMPERATURA DEL GAS IDEAL

donde P es la presión del gas en el termómetro cuando éste se halla en equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se está midiendo, P_3 es la presión del gas en el termómetro cuando se encuentra inmerso en un baño de agua-vapor-hielo en su punto triple y T_3 = 273,16 K (la temperatura del punto triple). El valor de P_3 depende de la cantidad de gas contenido en el termómetro.

> ! La escala de temperatura del gas ideal, definida por la ecuación 17.4, tiene la ventaja de que cualquier temperatura medida no depende de las propiedades del gas que se está utilizando, sino solamente de las propiedades generales de los gases.

> ! Obsérvese que la unidad de temperatura del SI, el kelvin, no es un grado y no va acompañado por el símbolo de grado.

El grado Celsius es una unidad de temperatura que tiene el mismo tamaño que el kelvin, pero el punto cero de la **escala Celsius** difiere del punto cero de la escala de temperatura del gas ideal. Por definición, el cero de la escala Celsius corresponde a una temperatura del gas ideal de exactamente 273,15 K.

La temperatura más baja que puede medirse con un termómetro de gas a volumen constante es aproximadamente 20 K y ello exige que el gas sea helio. Por debajo de esta temperatura, el helio licúa; todos los demás gases licúan a temperaturas más altas (véase la tabla 17.1). En el capítulo 19, veremos que puede utilizarse el segundo principio de la termodinámica para definir la **escala de temperatura absoluta** con independencia de las propiedades de cualquier sustancia y sin limitaciones en el margen de temperaturas que pueden medirse. Ha sido posible medir temperaturas tan bajas como 10^{-10} kelvin. La escala absoluta así definida es idéntica a la que se definió mediante la ecuación 17.4 en el intervalo de temperaturas en que puede utilizarse el termómetro de gas. Cuando nos referimos a la temperatura absoluta se utiliza el símbolo T.

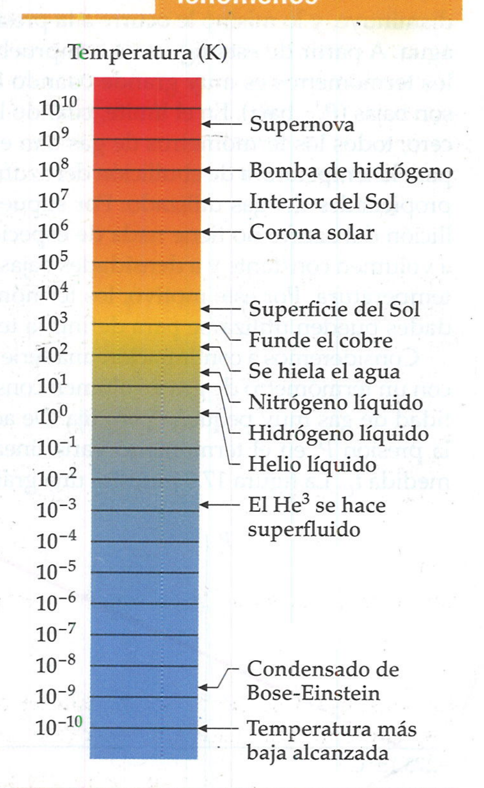
Como el grado Celsius y el kelvin tienen el mismo tamaño, las *diferencias* de temperaturas son las mismas tanto en la escala Celsius como en la escala de temperatura absoluta (también llamada **escala Kelvin**). Es decir, una variación de temperatura de 1 K es idéntica a una *variación* de temperatura de 1 °C. La única diferencia entre las dos escalas radica en la elección de la temperatura cero. Para convertir los grados Celsius en kelvins, basta con sumar 273,15:*

$$T = t_C + 273{,}15\ \text{K} \qquad 17.5$$

CONVERSIÓN CELSIUS-KELVIN

Aunque las escalas Celsius y Fahrenheit son útiles en su empleo cotidiano, la escala absoluta es mucho más conveniente para fines científicos, en parte porque muchas fórmulas se expresan de forma más simple si se utiliza la escala absoluta, y en parte porque puede darse una interpretación más fundamental de la temperatura absoluta.

Tabla 17.1 Las temperaturas de diversos lugares y fenómenos



* En la mayor parte de los casos, es posible redondear la temperatura del cero absoluto a −273 °C.

Ejemplo 17.2 Transformación de grados Fahrenheit en kelvins

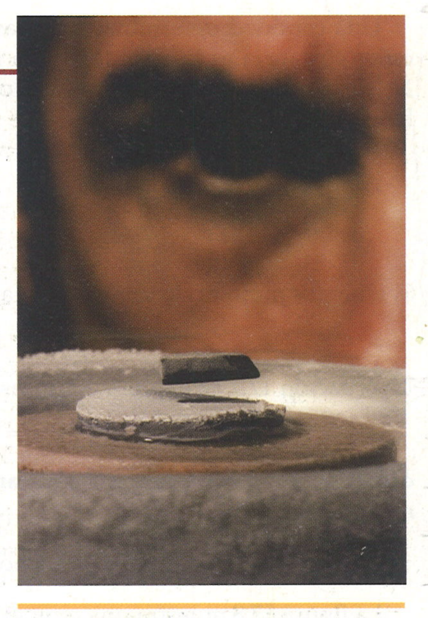
El superconductor de "alta temperatura" $YBa_2Cu_3O_7$ adquiere la propiedad de superconducción cuando su temperatura se baja a 92 K. Determinar esta temperatura en grados Fahrenheit.

PLANTEAMIENTO Pasar el dato primero a grados Celsius y luego a kelvins.

SOLUCIÓN

1. Pasar de kelvins a grados Celsius: $T = t_C + 273{,}15$ de modo que $92 = t_C + 273{,}15 \Rightarrow t_C = -181{,}15\ °C$
2. Para hallar la temperatura Fahrenheit, utilizamos $t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32°)$ (ecuación 17.2): $t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32°)$ de donde $-181{,}15° = \frac{5}{9}(t_F - 32°) \Rightarrow t_F = \boxed{-294\ °F}$

COMPROBACIÓN Una temperatura de 92 K está más cerca de 0 K que de 273 K, de modo que es de esperar que la temperatura Fahrenheit sea considerablemente más pequeña que 32 °F. Este resultado concuerda con lo esperado.



(U.S. Dept. of Energy.)

17.3 LEY DE LOS GASES IDEALES

Las propiedades de los gases a bajas densidades permiten definir la escala de temperaturas del gas ideal. Si comprimimos este gas manteniendo su temperatura constante, la presión crece. Del mismo modo, si el gas se expande a temperatura constante, su presión decrece. Con una buena aproximación, el producto de la presión por el volumen de un gas de baja densidad es constante a temperatura constante. Esta propiedad de los gases fue descubierta experimentalmente por Robert Boyle (1627-1691) y se conoce como **ley de Boyle**:

$$PV = \text{constante} \qquad \text{(temperatura constante)}$$

Existe una ley más general que reproduce la ley de Boyle como un caso especial. De acuerdo con la ecuación 17.4, la temperatura absoluta de un gas de baja densidad es proporcional a su presión a volumen constante. Además, tal como fue descubierto experimentalmente por Jacques Charles (1746-1823) y Gay-Lussac (1778-1850), la temperatura absoluta de un gas de baja densidad es proporcional a su volumen a presión constante. Estas dos propiedades pueden combinarse mediante la expresión

$$PV = CT \tag{17.6}$$

donde C es una constante positiva que, como veremos a continuación, es proporcional a la cantidad de gas. En efecto, consideremos dos recipientes que tienen volúmenes idénticos que contienen cada uno la misma cantidad de cierto tipo de gas a la misma temperatura y presión. Si ponemos en comunicación ambos recipientes, combinándolos, nos encontraremos al final con una cantidad y un volumen doble de gas a la misma presión y temperatura. Hemos duplicado la magnitud PV/T duplicando la cantidad de gas. Por lo tanto, podemos escribir C como una constante k multiplicada por el número N de moléculas del gas:

$$C = kN$$

Por lo tanto, la ecuación 17.6 se convierte en

$$PV = NkT \tag{17.7}$$

La constante k se denomina **constante de Boltzmann**. Se ha comprobado experimentalmente que tiene el mismo valor para cualquier tipo de gas:

$$k = 1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K} = 8{,}617 \times 10^{-5}\ \text{eV/K} \tag{17.8}$$



Véase el **Apéndice de matemáticas** *para más información sobre* **Proporciones directas e inversas**



Manchas solares aparecen en la superficie del Sol cuando corrientes de gases procedentes del interior profundo de la estrella entran lentamente en erupción. La "flor" solar tiene un diámetro de unos 10 000 kilómetros. La variación de temperatura, indicada por los cambios de color, no se comprende completamente. La porción central de la mancha solar es más fría que las regiones exteriores, como aparece indicada por el área oscura. La temperatura en el centro del Sol es del orden de 10^7 K, mientras que en la superficie la temperatura es solamente de unos 6000 K. (*NASA.*)

Una cantidad determinada de gas suele expresarse en moles. Un mol de cualquier sustancia es la cantidad de la misma que contiene el **número de Avogadro** N_A de átomos o moléculas, definido como el número de átomos de carbono que hay en 12 gramos de ^{12}C:

$$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \tag{17.9}$$

NÚMERO DE AVOGADRO

Si tenemos n moles de una sustancia, el número de moléculas es

$$N = nN_A \tag{17.10}$$

La ecuación 17.7 se expresa entonces como

$$PV = nN_AkT = nRT \tag{17.11}$$

donde $R = N_Ak$ se denomina **constante universal de los gases**. Su valor, que es el mismo para todos los gases, es

$$R = N_Ak = 8{,}314\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)} = 0{,}08206\ \text{atm} \cdot \text{L/(mol} \cdot \text{K)} \tag{17.12}$$

La figura 17.8 muestra una representación de $PV/(nT)$ en función de la presión P para varios gases. Para todos los gases, $PV/(nT)$ es casi constante en un intervalo de presiones bastante grande. Incluso el oxígeno, que presenta la mayor variación en esta representación, varía sólo alrededor del 1 por ciento entre 0 y 5 atm. Se define un gas ideal como aquel para el que $PV/(nT)$ es constante a todas las presiones. En este caso, la presión, el volumen y la temperatura están relacionados por

$$PV = nRT \tag{17.13}$$

LEY DE LOS GASES IDEALES

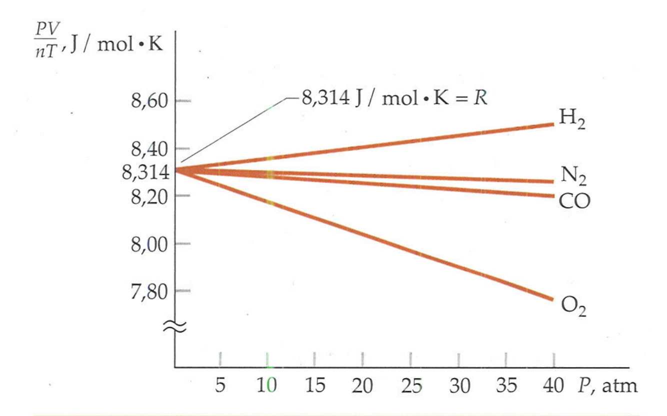


FIGURA 17.8 Gráfico de PV/nT en función de la presión para gases reales. En estos gráficos, la presión varía modificando la cantidad de gas. Cuando se reduce la densidad del gas, y por lo tanto la presión, la relación PV/nT se aproxima al mismo valor: 8,314 J/mol · K para todos los gases. Este valor es la constante universal de los gases R.

La ecuación 17.13, que relaciona las variables P, V y T, se conoce como ley de los gases ideales, y es un ejemplo de una **ecuación de estado**. A bajas densidades (y por consiguiente, a bajas presiones) describe las propiedades de los gases reales. A densidades más elevadas se han de hacer correcciones a esta ecuación. En el capítulo 20, se tratará otra ecuación de estado, la ecuación de Van der Waals, que incluye dichas correcciones. Para todo gas a cualquier densidad existe una ecuación de estado que relaciona P, V y T para una cantidad dada de gas. Así, el estado de una cantidad dada de gas queda determinado por dos cualesquiera de las tres **variables de estado** P, V y T.

PRESIONES PARCIALES

El aire seco posee aproximadamente un 21% de oxígeno y un 79% de nitrógeno. Los buzos utilizan a menudo aire enriquecido en oxígeno porque alarga el tiempo de una inmersión. En inmersiones muy profundas se utiliza una mezcla de oxígeno y helio porque esta mezcla reduce el riesgo de que un buzo sufra una narcosis por el nitrógeno.

Si tenemos una mezcla de dos o más gases, y si la mezcla está lo suficientemente diluida (de este modo cada gas puede ser considerado ideal), entonces se puede suponer que cada gas ocupa todo el volumen del recipiente. Esto es así porque el volumen de las moléculas individuales del gas es insignificante comparado con el volumen del espacio vacío que las rodea. La presión total ejercida por la mezcla es la suma de las presiones individuales, llamadas **presiones parciales**, ejercidas por

cada uno de los gases individuales en la mezcla. Además, la presión parcial de cada gas en la mezcla es la presión que ejercería si ocupase él sólo el recipiente. Esta propiedad —la presión total es la suma de las presiones parciales— recibe el nombre de **ley de las presiones parciales**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

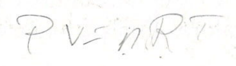
Gases diluidos

PLANTEAMIENTO Un gas diluido es aquel para el cual el modelo de gas ideal da resultados suficientemente exactos. Las variables son la presión, el volumen, la temperatura, la masa y/o la cantidad de sustancia (número de moles).

SOLUCIÓN

1. Aplicar la ley de los gases ideales, $PV = nRT$, a cada gas diluido. Asegurarse de usar la temperatura absoluta y la presión absoluta.
2. Para una mezcla de gases diluidos, la ley de los gases ideales se aplica a cada gas de la mezcla, el volumen de cada gas en la mezcla es el volumen del recipiente, y la presión de cada gas es la presión parcial de ese gas. La presión de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los gases componentes.
3. Relaciones adicionales útiles son $R = N_A k$, $N = nN_A$, y $m = nM$, donde k es la constante de Boltzmann, N es el número de moléculas, m es la masa del gas y M la masa molar.
4. Hallar la solución para la magnitud deseada.

COMPROBACIÓN La presión, el volumen y la temperatura no pueden ser nunca negativos.



Ejemplo 17.3 Mezcla de Gases

Un depósito de oxígeno de 20 L está a una presión de 0,30 P_{at} y otro de nitrógeno de 30 L está a una presión de 0,60 P_{at}. La temperatura de cada gas es 300 K. A continuación, el oxígeno se transporta al depósito de 30 L que contiene el nitrógeno, donde ambos se mezclan. ¿Cuál es la presión de la mezcla si su temperatura es 300 K?

PLANTEAMIENTO El volumen final de ambos gases es 30 L. Las temperaturas iniciales de ambos gases son iguales. De este modo, se puede utilizar la ley de Boyle ($P_iV_i = P_fV_f$) para hallar la presión parcial de cada gas en la mezcla. Entonces, se hace uso de la ley de las presiones parciales para obtener la presión de la mezcla.

SOLUCIÓN

1. La presión de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los dos gases:
$$P = P_{O_2} + P_{N_2}$$
2. Las temperaturas inicial y final de los gases son las mismas. Por lo tanto, a partir de la ley de Boyle, se obtienen las presiones parciales de los gases:
$$P_iV_i = P_fV_f \Rightarrow P_f = \frac{V_i}{V_f}P_i$$
3. El volumen final del oxígeno es 30 L (como también lo es el volumen final del nitrógeno):
$$P_{O_2} = \frac{V_i}{V_f}P_i = \frac{20\ \text{L}}{30\ \text{L}}0{,}30P_{at} = 0{,}20P_{at}$$
$$P_{N_2} = \frac{V_i}{V_f}P_i = \frac{30\ \text{L}}{30\ \text{L}}0{,}60P_{at} = 0{,}60P_{at}$$
4. La presión es la suma de las presiones parciales:
$$P = P_{O_2} + P_{N_2} = 0{,}20P_{at} + 0{,}60P_{at} = \boxed{0{,}80P_{at}}$$

COMPROBACIÓN Es de esperar un aumento de la presión en el depósito de 30 L cuando el oxígeno se transfiere a él. Esto se ve confirmado en el resultado final (0,80P_{at} representa un aumento de la presión de 0,20P_{at}).

Ejemplo 17.4 Volumen de un gas ideal

¿Qué volumen ocupa 1,00 mol de gas a una temperatura de 0,00 °C y una presión de 1,00 atm?

PLANTEAMIENTO Usar la ley de los gases ideales para determinar el volumen ocupado por el gas ideal.

SOLUCIÓN

Podemos hallar el volumen mediante la ley de los gases ideales, siendo $T = 273$ K:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1{,}00 \text{ mol})[0{,}0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})](273{,}15 \text{ K})}{1{,}00 \text{ atm}} = \boxed{22{,}4 \text{ L}}$$

COMPROBACIÓN Si R se expresa en atm · L/mol · K, podemos expresar P en atm y obtener V en litros.

PROBLEMA PRÁCTICO 17.2 Hallar (*a*) el número de moles n y (*b*) el número de moléculas N que hay en 1 cm³ de un gas a 0 °C y 1 atm.



COMPROBACIÓN CONCEPTUAL 17.1

Dos habitaciones de una residencia, de idéntico tamaño, están comunicadas por una puerta abierta. Una de ellas, que tiene aire acondicionado, está 5,0 °C más fría que la otra. ¿Cuál de las habitaciones tiene más aire?

La temperatura de 0 °C = 273,15 K y la presión de 1 atm suelen denominarse **condiciones estándar**. En el ejemplo 17.4 hemos visto que, en condiciones estándar, 1 mol de un gas ideal ocupa un volumen de 22,4 L.

La figura 17.9 muestra los gráficos de P en función de V a varias temperaturas constantes T. Estas curvas se llaman **isotermas**. Las isotermas de un gas ideal son hipérbolas. Para una cantidad determinada de gas, vemos en la ecuación 17.13 que la magnitud PV/T es constante. Utilizando el subíndice 1 para los valores iniciales y 2 para los valores finales, tenemos

$$\frac{P_2V_2}{T_2} = \frac{P_1V_1}{T_1} \qquad 17.14$$

LEY DE LOS GASES IDEALES PARA UNA CANTIDAD FIJA DE GAS

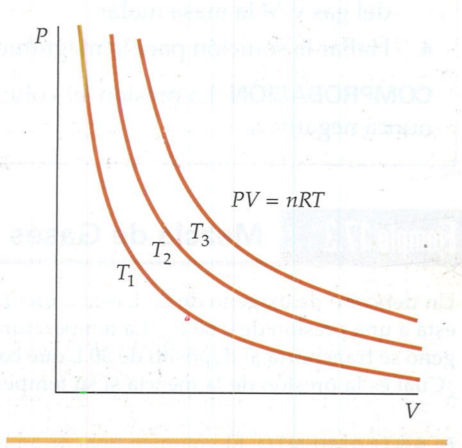


FIGURA 17.9 Isotermas de un gas en un diagrama PV. Para un gas ideal, estas curvas son hiperbolas definidas por $PV = nRT$. (La ecuación genérica de una hipérbola que se aproxima asintóticamente a los ejes de coordenadas es xy = constante.)

Ejemplo 17.5 Calentamiento y compresión de un gas

Un gas tiene un volumen de 2,00 L, una temperatura de 30,0 °C y una presión de 1,00 atm. Se calienta a 60,0 °C y se comprime hasta un volumen de 1,5 L. Hallar su nueva presión.

PLANTEAMIENTO Como la cantidad de gas es fija, la presión puede determinarse mediante la ecuación 17.14. Sean 1 y 2 los subíndices correspondientes a los estados inicial y final, respectivamente.

SOLUCIÓN

1. Expresar la presión P_2 en función de P_1 y los volúmenes y temperaturas inicial y final:
$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$
$$P_2 = \frac{T_2V_1}{T_1V_2}P_1$$

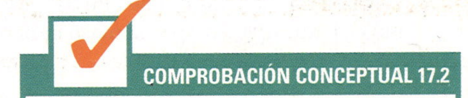
2. Calcular las temperaturas absolutas inicial y final:
$$T_1 = 273{,}15 + 30{,}0 = 303{,}15 \text{ K}$$
$$T_2 = 273{,}15 + 60{,}0 = 333{,}15 \text{ K}$$

3. Reemplazar por los valores numéricos del resultado del paso 1 para determinar P_2:
$$P_2 = \frac{(333{,}15 \text{ K})(2{,}00 \text{ L})}{(303{,}15 \text{ K})(1{,}50 \text{ L})}(1{,}00 \text{ atm}) = \boxed{1{,}47 \text{ atm}}$$

COMPROBACIÓN Tanto el calentamiento de un gas como la compresión de un gas tienden a aumentar la presión. Así, esperamos que la presión supere a la presión inicial de 1,00 atm. Nuestro resultado de 1,47 atm coincide con lo esperado.

PROBLEMA PRÁCTICO 17.3 ¿Cuántos moles de gas existen en el sistema descrito en este ejemplo?

La masa de 1 mol de una sustancia se denomina **masa molar**, *M*. (Algunas veces se utilizan los términos *peso molecular* y *masa molecular*.) La masa molar del ^{12}C es, por definición, 12 g/mol o 12×10^{-3} kg/mol. Las masas molares de los elementos se dan en la tabla periódica del Apéndice C. La masa molar de un elemento representa el promedio de las masas molares de los isótopos de ese elemento, promedio ponderado por la abundancia relativa de esos isótopos en la Tierra. La masa molar de una molécula como el CO_2, por ejemplo, es la suma de las masas molares de los elementos que la componen. Como la masa molar del oxígeno es 16 g/mol (realmente 15,999 g/mol) y la masa molar del O_2 es 32 g/mol, entonces la del CO_2 es 12,011 g/mol + 2 × 15,999 g/mol = 44,009 g/mol.



Si la temperatura decrece a presión constante, ¿qué le sucede al volumen?

Ejemplo 17.6 La masa de un átomo de hidrógeno

La masa molar del hidrógeno es 1,008 g/mol. ¿Cuál es la masa de un átomo de hidrógeno en un vaso de H_2O (agua)?

PLANTEAMIENTO Sea m la masa de un átomo de hidrógeno. Como en un mol existen N_A átomos, la masa molar viene dada por $M = mN_A$. Utilizaremos esta expresión para deducir m.

SOLUCIÓN

La masa media de un átomo de hidrógeno es la masa molar dividida por el número de Avogadro:

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{1{,}008 \text{ g/mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = \boxed{1{,}674 \times 10^{-24} \text{ g/átomo}}$$

COMPROBACIÓN Como era de esperar, la masa calculada del átomo de hidrógeno es muchos órdenes de magnitud menor que la masa molar de 1 g/mol.

OBSERVACIÓN Los tres isótopos del hidrógeno son el protio ^1H, el deuterio ^2H y el tritio ^3H. La abundancia relativa de ^1H en el hidrógeno natural es del 99,985%.

Ejemplo 17.7 Flotación de un globo de aire caliente

Un pequeño globo de aire caliente posee un volumen de 15,0 m^3 y está abierto por la parte inferior. El aire del interior del globo está a una temperatura media de 75 °C, mientras que el aire próximo al globo tiene una temperatura de 24 °C y una presión, en promedio, de 1,00 atm. El globo está atado para impedir que se eleve, y la tensión en la soga es de 10,0 N. Usar 0,0290 kg/mol para la masa molar del aire. ¿Cuál es, en promedio, la presión en el interior del globo? (No tener en cuenta la fuerza gravitatoria correspondiente al tejido y demás componentes del globo.)

PLANTEAMIENTO Sobre el globo y sus componentes actúan tres fuerzas. La de flotación o ascensional es igual al peso del aire desplazado (principio de Arquímedes). La presión, la temperatura y el volumen del gas están relacionados por medio de $PV = nRT$. La masa m del aire es igual al número de moles n multiplicado por la masa molar M del aire.

SOLUCIÓN

1. La fuerza neta sobre el sistema (el globo y el aire de su interior) es cero. Hacer un esquema del diagrama de fuerzas (figura 17.10) del sistema:

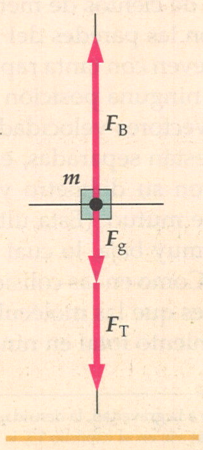


FIGURA 17.10

2. Aplicar al sistema la segunda ley de Newton:
$$\Sigma\vec{F} = m\vec{a}$$
$$\vec{F}_T + \vec{F}_B + \vec{F}_g = 0 \Rightarrow F_B = F_T + F_g$$

3. La fuerza ascensional es igual al peso de un volumen V del aire próximo al globo. Sea ρ_1 la densidad media de este aire, y ρ_2 la densidad media del aire del interior del globo:
$$F_B = \rho_1 V g$$
$$F_g = \rho_2 V g$$

4. Sustituyendo en la igualdad del paso 2 las expresiones del paso 3, resulta:
$$F_T = F_B - F_g$$
$$F_T = \rho_1 V g - \rho_2 V g = (\rho_1 - \rho_2) V g$$

5. La masa de una muestra de aire del globo es el número de moles n multiplicado por la masa molar del aire M:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V} = \frac{n_1 M}{V}$$

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{n_2 M}{V}$$

6. Sustituyendo los resultados del paso 5 en las ecuaciones del paso 4, se obtiene:

$$F_T = \left(\frac{n_1 M}{V} - \frac{n_2 M}{V}\right)Vg \Rightarrow \frac{F_T}{Mg} = n_1 - n_2$$

7. A partir de la ley de los gases ideales ($PV = nRT$), se obtienen los valores de n_1 y n_2:

$$\frac{F_T}{Mg} = \frac{P_1 V}{RT_1} - \frac{P_2 V}{RT_2}$$

8. Despejar P_2:

$$P_2 = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{F_T R}{MgV}\right)T_2$$

9. Hallar el valor de P_2. La temperatura en kelvins es igual a 273 más la temperatura en grados Celsius, 1 atm = 101,3 kPa y $R = 8{,}314$ J/(mol · K):

$$P_2 = \left(\frac{1{,}013 \times 10^5}{297} - \frac{10{,}0 \times 8{,}314}{0{,}0290 \times 9{,}81 \times 15{,}0}\right)348$$

$$= \boxed{1{,}12 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{1{,}10 \text{ atm}}$$

COMPROBACIÓN Para producir una fuerza neta ascendente sobre la estructura del globo, el aire del interior del globo debe estar a una presión mayor que la del aire del exterior. De este modo, nuestro resultado de 1,10 atm para la presión media del interior del globo es plausible.

OBSERVACIÓN La presión en la abertura de la parte inferior del globo es la misma que la del aire que la rodea a esa altitud. En un fluido estático, la presión disminuye al crecer la altitud, y cuanto mayor es la densidad del fluido, mayor es la tasa de decrecimiento de la presión con la altitud. El aire del interior del globo es menos denso que el del exterior. Por lo tanto, dentro del globo, el descenso de la presión desde la abertura inferior hasta lo más alto del artefacto es menor en el aire más interior que en el aire contiguo al globo.

17.4 LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

La descripción del comportamiento de un gas en función de las variables macroscópicas de estado P, V y T puede relacionarse con los valores medios de magnitudes microscópicas, tales como la masa y velocidad de las moléculas del gas. La teoría correspondiente, conocida como **teoría cinética de los gases**, proporciona un modelo detallado de los gases diluidos.

Desde el punto de vista de la teoría cinética, un gas está constituido por un gran número de partículas que se desplazan rápidamente. En un gas monoatómico, como el helio y el neón, estas partículas son sólo átomos, pero en gases poliatómicos, como el oxígeno y el dióxido de carbono, las partículas son moléculas. En teoría cinética, es una práctica común referirse a las partículas constituyentes de un gas como moléculas. (Esta es la costumbre, aunque designar como molécula a un átomo sea un término equivocado.)

En un gas a temperatura ambiente, las moléculas se están moviendo a velocidades de cientos de metros por segundo y experimentan colisiones elásticas entre sí y con las paredes del recipiente. En ausencia de fuerzas externas (las moléculas se mueven con tanta rapidez que podemos despreciar la acción de la gravedad), no existe ninguna posición preferida para una molécula en el interior del recipiente* y los vectores velocidad tampoco poseen ninguna dirección preferida. Las moléculas están separadas, en promedio, por distancias que son grandes en comparación con su diámetro y no ejercen ninguna fuerza entre sí, excepto durante el choque mutuo. (Esta última hipótesis es equivalente a suponer una densidad gaseosa muy baja, lo cual significa, como vimos en la última sección, que el gas es ideal. Como en las colisiones o choques se conserva la cantidad de movimiento, los choques que las moléculas experimentan entre sí no influyen sobre la cantidad de movimiento total en ninguna dirección, de modo que podemos despreciarlos.)

* Debido a la gravedad, la densidad molecular en el fondo del recipiente es ligeramente mayor que en la parte superior. Como se vio en el capítulo 13, la densidad del aire disminuye con la altura, siendo igual a la mitad de su valor en la superficie terrestre aproximadamente a la altura de 5,5 km. Por ello, la variación de densidad en un recipiente de tamaño normal es despreciable.

CÁLCULO DE LA PRESIÓN EJERCIDA POR UN GAS

La presión que un gas ejerce sobre el recipiente que lo contiene se debe a las colisiones entre las moléculas de gas y las paredes del recipiente. La presión es una fuerza por unidad de área y, según la segunda ley de Newton, esta fuerza es la derivada respecto al tiempo de la cantidad de movimiento de las moléculas que chocan contra la pared.

Supongamos que tenemos un recipiente rectangular de volumen V que contiene N moléculas de masa m y con velocidad v. Deseamos calcular la fuerza ejercida por estas moléculas sobre la pared de la derecha que es perpendicular al eje x y tiene el área A. El número de moléculas que chocan contra esta pared en el intervalo Δt es la totalidad de las que se están moviendo hacia la derecha y están a una distancia igual o inferior a $|v_x|\,\Delta t$ (figura 17.11). Este número es igual al número de moléculas que hay por unidad de volumen N/V multiplicado por el volumen $A|v_x|\,\Delta t$ y multiplicado por $\frac{1}{2}$ porque, en promedio, la mitad de las moléculas se estarán moviendo hacia la derecha y la otra mitad hacia la izquierda. Por lo tanto, el número de moléculas que choca contra la pared en el tiempo Δt es

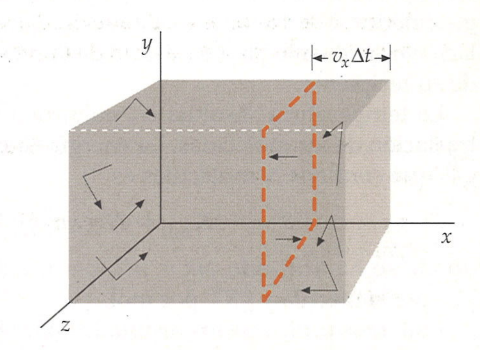


FIGURA 17.11 Moléculas gaseosas en un recipiente rectangular. En un intervalo de tiempo Δt, las moléculas situadas a una distancia $v_x\,\Delta t$ de la pared derecha chocarán contra esta pared si se mueven hacia la derecha.

$$\text{Moléculas que chocan contra la pared} = \frac{1}{2}\frac{N}{V}|v_x|\,\Delta t\, A$$

La componente x de la cantidad de movimiento de una molécula antes de chocar contra la pared es $+mv_x$ y después de que tenga lugar un choque elástico con ella será $-mv_x$. El valor de la variación de la cantidad de movimiento durante el choque de una molécula contra la pared es, pues, $2mv_x$. El módulo de la variación total de la cantidad de movimiento de todas las moléculas durante un cierto intervalo de tiempo Δt es $2m|v_x|$ multiplicado por el número de moléculas que chocan contra la pared en dicho intervalo:

$$|\Delta\vec{p}| = (2m|v_x|) \times \left(\frac{1}{2}\frac{N}{V}|v_x|\,\Delta t\, A\right) = \frac{N}{V}mv_x^2 A\,\Delta t \qquad 17.15$$

El módulo de la fuerza ejercida por la pared sobre las moléculas y por éstas sobre la pared es $|\Delta\vec{p}|/\Delta t$, y la presión es esta fuerza dividida por el área A:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A}\frac{|\Delta\vec{p}|}{\Delta t} = \frac{N}{V}mv_x^2$$

o también

$$PV = Nmv_x^2 \qquad 17.16$$

Para tener en cuenta el hecho de que no todas las moléculas dentro del recipiente tienen la misma velocidad, basta sustituir v_x^2 por el valor medio $(v_x^2)_m$. Entonces, si escribimos la ecuación 17.16 en función de la energía cinética $\frac{1}{2}mv_x^2$ asociada con el movimiento a lo largo del eje x, se tiene

$$PV = 2N\left(\tfrac{1}{2}mv_x^2\right)_m \qquad 17.17$$

INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA TEMPERATURA

Comparando la ecuación 17.17 con $PV = NkT$ (ecuación 17.7) que se obtuvo experimentalmente para todo gas a densidades muy bajas, podemos ver que

$$NkT = 2N\left(\tfrac{1}{2}mv_x^2\right)_m \quad \text{o} \quad \left(\tfrac{1}{2}mv_x^2\right)_m = \tfrac{1}{2}kT \qquad 17.18$$

Así pues, la energía cinética media asociada con el movimiento a lo largo del eje x es $\frac{1}{2}kT$. Pero la dirección x no tiene ningún privilegio especial. En promedio

$$(v_x^2)_m = (v_y^2)_m = (v_z^2)_m \quad \text{y} \quad (v^2)_m = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m = 3(v_x^2)_m$$

Escribiendo $(v_x^2)_m = \frac{1}{3}(v^2)_m$ y $K_{\text{tras m}}$ para la energía cinética media de traslación de las moléculas, la ecuación 17.18 se reduce a

$$K_{\text{tras m}} = \left(\tfrac{1}{2}mv^2\right)_m = \tfrac{3}{2}kT \qquad 17.19$$

ENERGÍA CINÉTICA MEDIA DE TRASLACIÓN DE UNA MOLÉCULA

Además de energía cinética de traslación, las moléculas pueden tener también energía cinética de rotación y de vibración. Sin embargo, sólo la energía cinética de traslación es relevante para el cálculo de la presión ejercida por un gas sobre las paredes de su recipiente.

La temperatura absoluta es, pues, una medida de la energía cinética media de traslación de las moléculas. La energía cinética de traslación total de n moles de un gas que contiene N moléculas es

$$K_{\text{tras}} = N\left(\tfrac{1}{2}mv^2\right)_{\text{m}} = \tfrac{3}{2}NkT = \tfrac{3}{2}nRT \qquad 17.20$$

donde se ha utilizado $Nk = nN_A k = nR$. Por lo tanto, la energía de traslación es $\frac{3}{2}kT$ por molécula y $\frac{3}{2}RT$ por mol.

Podemos utilizar estos resultados para hacer una estimación del orden de magnitud de las velocidades de las moléculas en un gas. El valor medio de v^2 es, según la ecuación 17.19,

$$(v^2)_{\text{m}} = \frac{3kT}{m} = \frac{3N_A kT}{N_A m} = \frac{3RT}{M}$$

donde $M = N_A m$ es la masa molar. La raíz cuadrada de $(v^2)_{\text{m}}$ recibe el nombre de **velocidad cuadrática media** (cm):

$$v_{\text{cm}} = \sqrt{(v^2)_{\text{m}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad 17.21$$

VELOCIDAD CUADRÁTICA MEDIA

Obsérvese que la ecuación 17.21 es semejante a la ecuación 15.5 correspondiente a la velocidad del sonido en un gas:

$$v_{\text{sonido}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \qquad 17.22$$

donde $\gamma = 1{,}4$ para el aire. Esto no debe sorprendernos porque una onda sonora en el aire es una perturbación de la presión que se propaga mediante colisiones entre moléculas del aire.

Ejemplo 17.8 La velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas

El gas oxígeno (O_2) tiene una masa molar aproximada de 32,0 g/mol, mientras que el gas hidrógeno (H_2) tiene una masa molar aproximada de 2,00 g/mol. Calcular (*a*) la velocidad cm de una molécula de oxígeno cuando la temperatura es 300 K y (*b*) la velocidad cm de una molécula de hidrógeno a la misma temperatura.

PLANTEAMIENTO Determinaremos v_{cm} a partir de la ecuación 17.21. Para que las unidades concuerden, utilizaremos $R = 8{,}31$ J/(mol · K) y expresaremos la masa molar del O_2 en kg/mol.

SOLUCIÓN

(*a*) Sustituir los valores dados en la ecuación 17.21:

$$v_{\text{cm}} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8{,}314\ \text{J/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}{0{,}0320\ \text{kg/mol}}}$$
$$= 483{,}56\ \text{m/s} = \boxed{484\ \text{m/s}}$$

(*b*) Repetir el cálculo con $M = 0{,}00200$ kg/mol:

$$v_{\text{cm}} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8{,}314\ \text{J/mol}\cdot\text{K})(300\ \text{K})}{0{,}00200\ \text{kg/mol}}}$$
$$= 1934\ \text{m/s} = \boxed{1{,}93 \times 10^3\ \text{m/s}}$$

COMPROBACIÓN Como v_{cm} es proporcional a $\sqrt{M}$ (ecuación 17.21), y la masa molar del hidrógeno es 1/16 la del oxígeno, la velocidad cm del hidrógeno es 4 veces la del oxígeno. Nuestros cálculos son coherentes con la razón de masas puesto que 1930/484 = 4,00.

OBSERVACIÓN La velocidad cm de las moléculas de oxígeno es 484 m/s, unas 1,4 veces la velocidad del sonido en el aire, que a 300 K vale aproximadamente 343 m/s.

PROBLEMA PRÁCTICO 17.4 Determinar la velocidad cm de una molécula de nitrógeno ($M = 28$ g/mol) a 300 K.

EL TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN

Hemos visto que la energía cinética media asociada con el movimiento de traslación en cualquier dirección es $\frac{1}{2}kT$ por molécula (ecuación 17.19) (lo que es equivalente a $\frac{1}{2}RT$ por mol), siendo k la constante de Boltzmann y R la constante universal de los gases. Si la energía de una molécula asociada con su movimiento en una dirección se incrementa momentáneamente, por ejemplo, a causa de una colisión entre la molécula y un pistón móvil durante una compresión, los choques entre esa molécula y otras moléculas rápidamente redistribuirán la energía adicional. Cuando el gas se encuentre de nuevo en equilibrio, la energía estará repartida por igual entre las energías cinéticas de traslación, asociadas con el movimiento en las direcciones x, y, z. Este modo de compartir la energía por igual entre los tres términos de la energía cinética de traslación es un caso especial del **teorema de equipartición**, que se obtiene de la mecánica estadística clásica. Cada componente de la posición y cantidad de movimiento (la posición angular y el momento angular incluidos) que aparece como un término cuadrático en la expresión de la energía del sistema se denomina **grado de libertad**. Los grados típicos de libertad están asociados a la energía cinética de traslación, rotación y vibración y a la energía potencial de vibración. El teorema de equipartición establece que

> Cuando una sustancia está en equilibrio, existe una energía media de $\frac{1}{2}kT$ por molécula o $\frac{1}{2}RT$ por mol asociada con cada grado de libertad.
>
> TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN

En el capítulo 18, utilizaremos el teorema de equipartición para estudiar la relación entre las capacidades caloríficas medidas de los gases y su estructura molecular.

Ejemplo 17.9 Mezcla de gases — Conceptual

Un recipiente térmicamente aislado está dividido por un tabique en dos partes de 20 L. Una de ellas contiene un mol de nitrógeno a 300 K y la otra un mol de helio a 320 K. El tabique se elimina y los gases se mezclan. En la mezcla, ¿es la presión parcial del nitrógeno menor que, igual a, o mayor que la presión parcial del helio? ¿Es la temperatura final de la mezcla menor que, igual a, o mayor que 310 K?

PLANTEAMIENTO Como el recipiente está aislado, la energía de su contenido permanece constante. La energía ganada por las moléculas de nitrógeno la pierden las moléculas de helio. Después de la mezcla, la temperatura de cada gas es igual a la temperatura de la mezcla, y la temperatura de cada gas es proporcional a su energía cinética de traslación. El helio es monoatómico y el nitrógeno diatómico. De este modo, cabría esperar que la energía ganada por las moléculas de nitrógeno termina como energía cinética de rotación y energía cinética de traslación.

SOLUCIÓN

1. Después de la mezcla, el volumen, la temperatura y el número de moles son los mismos para ambos gases. La ley de los gases ideales relaciona el volumen, la temperatura, la presión parcial y el número de moles de cada gas.

   La ley de los gases ideales establece que, para cada gas, la presión parcial viene especificada completamente por el volumen, la temperatura y el número de moles. Volumen, temperatura y número de moles son los mismos para los dos gases, de modo que las presiones parciales son las mismas también.

2. El recipiente está aislado, de manera que la energía total de los dos gases permanece constante durante la mezcla.

   El recipiente está térmicamente aislado; por tanto, la energía ganada por las moléculas de nitrógeno la pierden los átomos de helio, es decir, el aumento medio de la energía de una molécula de nitrógeno es igual a la disminución media de la energía de un átomo de helio.

3. La temperatura final de ambos gases es la misma que la temperatura de la mezcla.

   Después de la mezcla, la temperatura es la misma para cada gas, de tal manera que la energía cinética media de traslación es la misma para las moléculas de cada gas.

4. El nitrógeno es un gas diatómico y el helio es monoatómico, de modo que el nitrógeno tiene más grados de libertad que el helio. Parte de la energía ganada por el nitrógeno acabará como incremento de la energía cinética de rotación.	La disminución de la energía cinética de traslación de los átomos de helio es igual al aumento de la energía cinética de traslación más el aumento de la energía cinética de rotación de las moléculas de nitrógeno.
5. El cambio de temperatura en cada gas es proporcional al cambio en la energía cinética de traslación de cada gas.	El descenso en la temperatura del gas helio es mayor que el aumento de la temperatura del gas nitrógeno. La temperatura final es menor que 310 K.

COMPROBACIÓN Si los dos gases hubiesen sido monoatómicos, la temperatura final habría sido igual a 310 K. Esto es así, incluso si las masas atómicas de los dos gases fuesen muy diferentes.

RECORRIDO LIBRE MEDIO

La velocidad media de las moléculas de un gas a presiones normales es de varios centenares de metros por segundo. Sin embargo, si alguien en el extremo de una habitación abre un frasco de perfume, el aroma no llega al otro extremo hasta transcurridos varios minutos. En realidad, si no fuera por las corrientes de aire de la habitación (convección), el olor del perfume tardaría semanas en percibirse. Ello es debido a que las moléculas del perfume, aunque individualmente son muy rápidas, viajan según una trayectoria en zigzag debido a los choques que experimentan con las moléculas del aire. La distancia media recorrida por una molécula entre colisiones, λ, se denomina **recorrido libre medio**.

El recorrido libre medio de una molécula está relacionado con su tamaño, el tamaño de las moléculas de gas que le rodean y la densidad del gas. Consideremos una molécula de radio r_1 que se mueve con velocidad v a través de una región de moléculas estacionarias (figura 17.12). La molécula chocará con otra molécula de radio r_2 si los centros de las dos moléculas distan entre sí la distancia $d = r_1 + r_2$. (Si todas las moléculas fueran del mismo tipo, d sería el diámetro molecular.) Cuando la molécula se desplace, chocará con cualquier otra molécula cuyo centro se encuentre en un círculo de radio d (figura 17.13). En un tiempo t, la molécula recorre la distancia vt y choca con todas las moléculas contenidas en el volumen cilíndrico $\pi d^2 vt$. El número de moléculas contenido en este volumen es $n_V \pi d^2 vt$, donde $n_V = N/V$ es el número de moléculas por unidad de volumen. (Después de cada choque, la dirección de la velocidad cambia de modo que la trayectoria es en zigzag.) La longitud total recorrida dividida por el número de colisiones es el recorrido libre medio:

$$\lambda = \frac{vt}{n_V \pi d^2 vt} = \frac{1}{n_V \pi d^2}$$

Este cálculo del recorrido libre medio supone que todas las moléculas del gas excepto una son estacionarias. Cuando se tiene en cuenta el movimiento de todas las moléculas, la expresión correcta del recorrido libre medio viene dada por

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n_V \pi d^2} \qquad 17.23$$

RECORRIDO LIBRE MEDIO DE UNA MOLÉCULA

El tiempo medio entre colisiones se denomina **tiempo de colisión**, τ. El valor recíproco del tiempo de colisión, $1/\tau$, es aproximadamente igual al número medio de choques por segundo o **frecuencia de colisión**. Si v_m es la velocidad media, la distancia media recorrida entre colisiones es

$$\lambda = v_m \tau \qquad 17.24$$

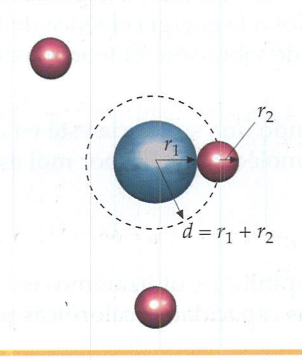


FIGURA 17.12 Modelo de una molécula (esfera central) que se mueve en un gas. La molécula de radio r_1 chocará con cualquier otra molécula de radio r_2 si sus centros se encuentran a una distancia $d = r_1 + r_2$, es decir, con cualquier molécula cuyo centro se encuentre en un círculo de radio $d = r_1 + r_2$, centrado alrededor de la molécula.

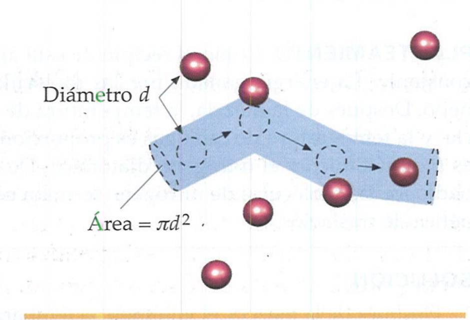


FIGURA 17.13 Modelo de una molécula que se mueve con velocidad v en un gas de moléculas semejantes. Se muestra el movimiento durante el intervalo de tiempo t. La molécula de diámetro d chocará con cualquier otra molécula semejante cuyo centro se encuentre en un cilindro de volumen $\pi d^2 vt$. En esta imagen, se supone que todos los choques son elásticos y que todas las moléculas excepto una se encuentran en reposo.

Ejemplo 17.10 Recorrido libre medio de una molécula de CO en el aire

Póngalo en su contexto

El centro local de control de sustancias tóxicas desea tener más información sobre el monóxido de carbono y saber cómo se difunde por una habitación. Se pide (*a*) calcular el recorrido libre medio de una molécula de monóxido de carbono y (*b*) hacer una estimación del tiempo medio entre colisiones. La masa molar del monóxido de carbono es 28,0 g/mol. Se supone que una molécula de CO se desplaza en el aire a 300 K y 1,00 atm, y que los diámetros de la molécula de CO y de las moléculas de aire son de aproximadamente $3{,}75 \times 10^{-10}$ m.

PLANTEAMIENTO (*a*) Como se nos proporciona el valor de d, podemos hallar λ a partir de $\lambda = 1/(\sqrt{2}\, n_V \pi d^2)$ haciendo uso de la ley de los gases ideales para obtener $n_V = N/V$. (*b*) Podemos hacer una estimación del tiempo de colisión utilizando v_{cm} como velocidad media.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Expresar λ en función de la densidad numérica n_V y del diámetro molecular d:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n_V \pi d^2}$$

2. Utilizar la ecuación $PV = NkT$ para calcular $n_V = N/V$:

$$n_V = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{101{,}3 \times 10^3 \text{ Pa}}{(1{,}381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})} = 2{,}446 \times 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$$

3. Aplicar este valor de n_V y el valor dado de d para calcular λ:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n_V \pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2}(2{,}451 \times 10^{25}/\text{m}^3)\pi(3{,}75 \times 10^{-10} \text{ m}^2)^2}$$
$$= 6{,}5428 \times 10^{-8} \text{ m} = \boxed{6{,}54 \times 10^{-8} \text{ m}}$$

(*b*) 1. Expresar τ en función del recorrido libre medio λ:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_m}$$

2. Hacer una estimación de v_m a partir de v_{cm}:

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8{,}3145 \text{ J/[mol}\cdot\text{K]})(300 \text{ K})}{0{,}0280 \text{ kg/mol}}} = 517{,}0 \text{ m/s}$$

3. Utilizar $v_m < v_{cm}$ para dar valor de τ:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_m} \approx \frac{\lambda}{v_{cm}} = \frac{6{,}530 \times 10^{-8} \text{ m}}{517{,}0 \text{ m/s}} = \boxed{1{,}27 \times 10^{-10} \text{ s}}$$

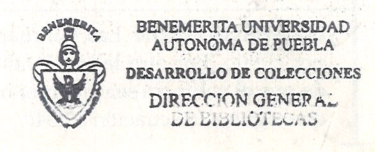
COMPROBACIÓN El recorrido libre medio [el resultado de la parte (*a*), paso 3] es 174 veces el diámetro molecular $d = 3{,}75 \times 10^{-10}$ m. Si el valor calculado del recorrido libre medio fuese menor que el diámetro molecular, habría que localizar un error en el cálculo.

OBSERVACIÓN La frecuencia de colisión es aproximadamente igual a $1/\tau \approx 8 \times 10^9$ colisiones por segundo. (Estas son muchas colisiones por segundo.)

* DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES MOLECULARES

No es lógico que todas las moléculas de un gas posean la misma velocidad. El cálculo de la temperatura de un gas nos permite obtener el valor medio del cuadrado de la velocidad (el cuadrado de la velocidad cm) y, por lo tanto, la energía media de traslación de las moléculas de un gas, pero ello no nos da ningún detalle respecto a la *distribución* de las velocidades moleculares. Antes de considerar este problema, analizaremos el concepto general de funciones de distribución con algunos ejemplos elementales extraídos de la experiencia ordinaria.

Funciones de distribución Supongamos que un profesor propone una prueba de 25 cuestiones a un gran número N de estudiantes. Para describir los resultados obtenidos, el profesor podría utilizar la puntuación media, pero esta descripción no sería completa. Si todos los estudiantes obtienen una puntuación de 12,5, por ejemplo, esto sería completamente distinto al caso en que la mitad de los alumnos obtuviesen una puntuación de 25 puntos y la otra mitad cero puntos, a pesar de que en ambos ejemplos la puntuación media sería la misma. Una descripción completa de los resultados sería la especificación del número n_i de estudiantes que recibieron la puntuación s_i extendida a todas las puntuaciones recibidas. Dicho de otro modo, podríamos especificar la fracción $f_i = n_i/N$ de los estudiantes que recibieron la puntuación s_i. Tanto n_i como f_i, que son funciones de la variable s, se denominan **funciones de distribución**. La distribución fraccionaria suele ser la más conveniente. La probabilidad de que uno



de los N estudiantes seleccionado al azar haya recibido la puntuación s_i es igual al número total de alumnos que recibieron dicha puntuación n_i dividido por N, es decir, la probabilidad es igual a f_i. Obsérvese que

$$\sum_i f_i = \sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{1}{N}\sum_i n_i$$

y como $\Sigma n_i = N$,

$$\sum_i f_i = 1 \qquad 17.25$$

DEFINICIÓN: CONDICIÓN DE NORMALIZACIÓN

La ecuación 17.25 se denomina **condición de normalización** de las distribuciones fraccionarias.

Para determinar la puntuación media, basta sumar todas las puntuaciones y dividir por N. Como cada puntuación s_i fue obtenida por $n_i = Nf_i$ estudiantes, esto es equivalente a

$$s_m = \frac{1}{N}\sum_i n_i s_i = \sum_i s_i f_i \qquad 17.26$$

De igual modo, el valor medio de cualquier función $g(s)$ se define por

$$g(s)_m = \frac{1}{N}\sum_i g(s_i) n_i = \sum_i g(s_i) f_i \qquad 17.27$$

VALOR MEDIO DE $g(s)$

En concreto, el valor medio del cuadrado de las puntuaciones es

$$(s^2)_m = \frac{1}{N}\sum_i s_i^2 n_i = \sum_i s_i^2 f_i \qquad 17.28$$

donde $(s^2)_m$ recibe el nombre de *cuadrado medio de la puntuación*, y la raíz cuadrada de $(s^2)_m$ se denomina **puntuación cuadrática media** o puntuación cm:

$$s_{cm} = \sqrt{(s^2)_m} \qquad 17.29$$

DEFINICIÓN: VALOR CUADRÁTICO MEDIO DE s

En la figura 17.14, se muestra una posible función de distribución. En ella, la puntuación más probable (la obtenida por el mayor número de estudiantes) es 16, la puntuación media es 14,2 y la puntuación cm es 14,9.

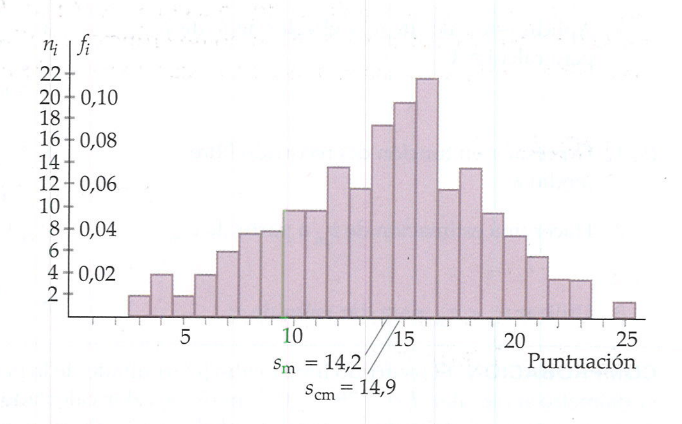


FIGURA 17.14 Distribución de calificaciones en una prueba de 25 cuestiones a 200 estudiantes. n_i es el número de estudiantes que recibieron la calificación s_i, y $f_i = n_i/N$ es la fracción de estudiantes que recibieron la calificación s_i. La calificación más probable es 16.

Ejemplo 17.11 Poniendo las notas

Quince estudiantes realizan una prueba de puntuación máxima 25. Las calificaciones son 25, 22, 22, 20, 20, 20, 18, 18, 18, 18, 18, 15, 15, 15 y 10. Determinar la calificación media y la calificación cm.

PLANTEAMIENTO La función de distribución de este problema es $n_{25} = 1$, $n_{22} = 2$, $n_{20} = 3$, $n_{18} = 5$, $n_{15} = 3$ y $n_{10} = 1$. Para determinar la puntuación media, utilizamos la ecuación 17.26. Para calcular la puntuación cuadrática media, usamos la ecuación 17.28 y luego extraemos la raíz cuadrada.

SOLUCIÓN

1. Por definición, s_m es:
$$s_m = \frac{1}{N}\sum_i n_i s_i = \frac{1}{15}[1(25) + 2(22) + 3(20) + 5(18) + 3(15) + 1(10)] = \frac{1}{15}(274) = 18{,}27 = \boxed{18{,}3}$$

2. Para calcular s_{cm}, determinamos primero el valor medio de s^2:
$$(s^2)_m = \frac{1}{N}\sum_1 n_i s_i^2 = \frac{1}{15}[1(25)^2 + 2(22)^2 + 3(20)^2 + 5(18)^2 + 3(15)^2 + 1(10)^2] = \frac{1}{15}(5188) = 345{,}9$$

3. Extraemos la raíz cuadrada de $(s^2)_m$:
$$s_{cm} = \sqrt{(s^2)_m} = \boxed{18{,}6}$$

COMPROBACIÓN Las puntuaciones media y cuadráticas medias difieren sólo en un 1 o 2 por ciento. Por otro lado, el valor cuadrático medio es mayor que el valor medio. El hecho de que el valor cm sea siempre mayor que (o igual a) el valor medio se aclara en la discusión que sigue a la ecuación 17.34*b*.

Consideremos ahora el caso de una distribución continua, por ejemplo, la distribución de estaturas de los habitantes de una nación. Para cualquier número finito N, el número de personas que tienen *exactamente* la estatura 2 m es cero. Si suponemos que la estatura puede determinarse con cualquier exactitud deseada, existen un número infinito de estaturas posibles y, por lo tanto, la probabilidad de que alguien tenga una estatura exacta particular es cero. Por lo tanto, dividiremos las estaturas en intervalos Δh (por ejemplo, Δh podría ser 1 cm o 0,5 cm) y determinaremos la fracción de personas del total cuyas estaturas están comprendidas en un determinado intervalo. Para valores muy grandes de N, este número es proporcional al tamaño del intervalo, siempre que el intervalo sea suficientemente pequeño. Definiremos esta función de distribución $f(h)$ como la fracción del número de personas con estaturas comprendidas en el intervalo entre h y $h + \Delta h$. Así, para N personas, $Nf(h)\,\Delta h$ es el número de éstas cuya estatura está comprendida entre h y $h + \Delta h$. La figura 17.15 muestra una distribución posible de estaturas.

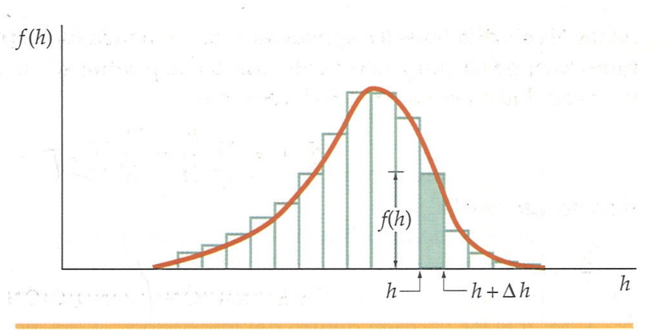


FIGURA 17.15 Distribución posible de estaturas. La fracción del número de estaturas comprendidas entre h y $h + \Delta h$ es igual al área sombreada $f(h)\,\Delta h$. El histograma puede aproximarse mediante una curva continua del modo que se indica.

La fracción de personas con estaturas en un intervalo determinado Δh es el área $f(h)\,\Delta h$. Si N es muy grande, podemos escoger un valor de Δh muy pequeño y el histograma será, aproximadamente, una curva continua. Podemos, pues, considerar la función de distribución $f(h)$ como una función continua, expresar el intervalo como dh y reemplazar las sumas de las ecuaciones 17.25 a 17.28 por integrales:

$$\int f(h)\,dh = 1 \qquad 17.30$$

CONDICIÓN DE NORMALIZACIÓN

$$h_m = \int hf(h)\,dh \qquad 17.31$$

$$[g(h)]_m = \int g(h)f(h)\,dh \qquad 17.32$$

VALOR MEDIO DE $g(h)$



Gente caminando por una calle de la ciudad. Observe la diferente estatura de la gente que ve. *(Getty Images/PhotoAlto.)*

donde $g(h)$ es una función arbitraria de h. Así,

$$(h^2)_m = \int h^2 f(h)\,dh \qquad 17.33$$

La probabilidad de que una persona seleccionada al azar tenga una altura comprendida entre h y $h + dh$ es $f(h)\,dh$. Una magnitud útil que caracteriza una distribución es la **desviación estándar** σ definida por

$$\sigma^2 = [(x - x_m)^2]_m \qquad 17.34a$$

DESVIACIÓN ESTÁNDAR σ

Desarrollando el cuadrado del segundo miembro, se obtiene

$$\sigma^2 = [x^2 - 2xx_m + x_m^2]_m = (x^2)_m - 2x_m x_m + x_m^2 = (x^2)_m - x_m^2$$

es decir

$$\sigma^2 = (x^2)_m - x_m^2 \qquad 17.34b$$

La desviación estándar mide la dispersión de los valores respecto al valor medio. En la mayor parte de las distribuciones existen pocos valores que difieran de x_m en una cantidad superior a unos pocos múltiplos de σ. En la conocida distribución en forma de campana (o distribución normal) aproximadamente el 68% de los valores suele localizarse dentro del intervalo $x_m \pm \sigma$.

En el ejemplo 17.11, vimos que el valor cm era mayor que el valor medio. Esta es una característica general para cualquier distribución (a menos que todos los valores sean idénticos, en cuyo caso $x_{cm} = x_m$). Podemos ver esto a partir de la

ecuación 17.29 observando que $x^2_{cm} = (x^2)_m$. Sustituyendo x^2_{cm} por $(x^2)_m$ en la ecuación 17.34*b*, se obtiene

$$\sigma^2 = x^2_{cm} - x^2_m$$

Como σ^2 y x_{cm} son siempre positivas, x_{cm} debe ser siempre mayor que $|x_m|$.

Para la conocida distribución en forma de campana (llamada distribución normal), el 68% de los valores caen dentro del intervalo $x_m \pm \sigma$, el 95,5% caen dentro del intervalo $x_m \pm 2\sigma$, y el 99,7% caen dentro del intervalo $x_m \pm 3\sigma$. Esto se conoce como la regla 68, 95, 99,7.

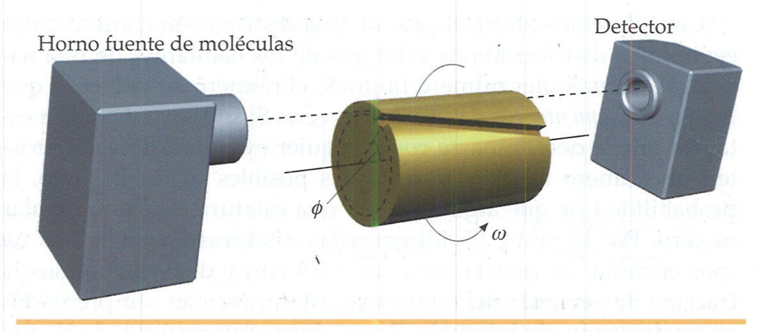


FIGURA 17.16 Esquema del aparato para la determinación de la distribución de velocidades de las moléculas de un gas. Una sustancia se vaporiza en un horno y las moléculas de vapor escapan a través de un orificio hecho en la pared del horno hacia un recinto vacío. Estas moléculas son colimadas en un haz estrecho mediante una serie de rendijas (no indicadas en la figura). El haz apunta a un detector que cuenta el número de partículas que inciden sobre él en un determinado periodo de tiempo. La mayor parte del haz es detenido por un cilindro rotatorio. Unas pequeñas ranuras helicoidales del cilindro (sólo se ha representado una de ellas) permiten el paso de aquellas moléculas que están comprendidas dentro de un estrecho intervalo de velocidades (determinado por la velocidad angular de rotación ω). El número de moléculas de cada intervalo de velocidades se mide variando ω en el cilindro y contando las que inciden en el detector para cada valor de ω.

Distribución de Maxwell-Boltzmann La distribución de las velocidades moleculares de un gas puede medirse directamente mediante el aparato que se muestra en la figura 17.16. En la figura 17.17, se representan estas velocidades para dos temperaturas distintas. La magnitud $f(v)$ de la figura 17.17 se denomina **función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann**. Si el número total de moléculas es N, el número dN de las que tienen velocidades comprendidas en el intervalo entre v y $v + dv$, viene dado por

$$dN = Nf(v)\,dv \qquad 17.35$$

La fracción $dN/N = f(v)\,dv$ en un intervalo concreto dv corresponde a la zona rayada de la figura. La función de distribución de Maxwell-Boltzmann puede obtenerse utilizando la mecánica estadística. El resultado es

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2kT)} \qquad 17.36$$

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE MAXWELL-BOLTZMANN

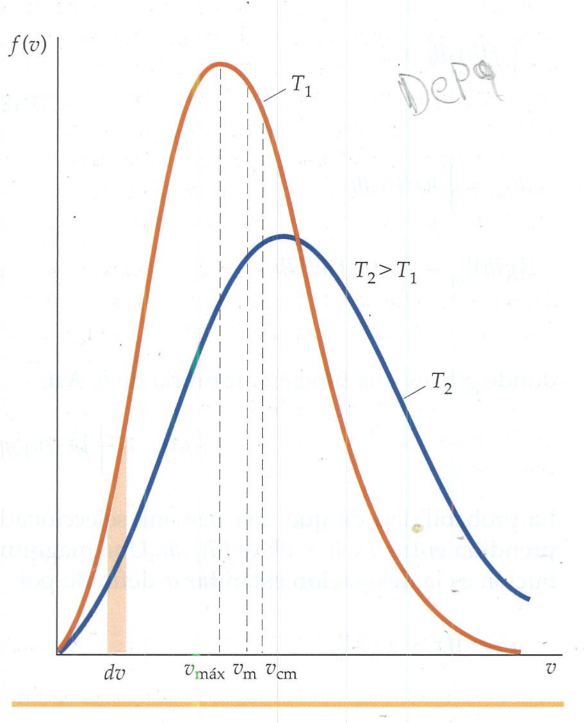


FIGURA 17.17 Distribución de velocidades moleculares de un gas a dos temperaturas, T_1 y $T_2 > T_1$. El área sombreada $f(v)\,dv$ es igual a la fracción del número de moléculas que poseen una velocidad concreta en un margen estrecho de velocidades dv. La velocidad media v_m y la velocidad cm v_{cm} son las dos ligeramente mayores que la velocidad más probable, $v_{máx}$.

La velocidad más probable $v_{máx}$ es aquella velocidad que corresponde al máximo de $f(v)$. Se deja como problema demostrar que

$$v_{máx} = \sqrt{\frac{2\,kT}{m}} = \sqrt{\frac{2\,RT}{M}} \qquad 17.37$$

VELOCIDAD MÁS PROBABLE

La velocidad cm viene dada por $v_{cm} = \sqrt{3RT/M}$ (ecuación 17.21). Comparando la ecuación 17.37 con la 17.21, se ve que la velocidad más probable es ligeramente menor que la velocidad cm.

Ejemplo 17.12 Uso de la distribución de Maxwell-Boltzmann

Utilizar la función de distribución de Maxwell-Boltzmann para calcular el valor medio de v^2 de las moléculas de un gas haciendo uso de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

PLANTEAMIENTO El valor medio de v^2 se determina a partir de la ecuación 17.33 reemplazando h por v. La función $f(v)$ viene dada por la ecuación 17.36.

SOLUCIÓN

1. Por definición, $(v^2)_m$ es: $$(v^2)_m = \int_0^\infty v^2 f(v)\, dv$$

2. Utilizar la ecuación 17.36 para $f(v)$: $$(v^2)_m = \int_0^\infty v^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2kT)}\, dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/(2kT)}\, dv$$

3. La integral del paso 2 puede encontrarse en las tablas de integrales: $$\int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/(2kT)}\, dv = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}$$

4. Utilizar el resultado anterior para el cálculo de $(v^2)_m$: $$(v^2)_m = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\frac{3}{8}\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} = \boxed{\frac{3kT}{m}}$$

COMPROBACIÓN Este resultado está de acuerdo con $v_{cm} = \sqrt{3kT/m}$ de la ecuación 17.21.

En el ejemplo 17.8, hallamos que la velocidad cm de las moléculas de hidrógeno es aproximadamente 1,93 km/s, valor que es un sexto de la velocidad de escape en la superficie de la Tierra, que resultaba ser 11,2 km/s como vimos en la sección 11.3. ¿Por qué no hay, pues, hidrógeno libre en la atmósfera terrestre? Como puede verse en la figura 17.17, una fracción considerable de las moléculas de un gas en equilibrio a una cierta temperatura tiene velocidades mayores que la velocidad cm. Cuando la velocidad cm de las moléculas de un gas concreto es solamente del orden del 15 al 20% de la velocidad de escape correspondiente a un determinado planeta, hay un número bastante elevado de moléculas que tienen velocidades mayores que la velocidad cm, de modo que el gas no puede permanecer en la atmósfera de dicho planeta durante mucho tiempo. Por consiguiente, en la práctica no hay hidrógeno en la atmósfera terrestre. Por otra parte, la velocidad cm de las moléculas de oxígeno es del orden de un cuarto de la correspondiente al hidrógeno, es decir, aproximadamente el 4% de la velocidad de escape en la superficie de la Tierra. Por lo tanto, muy pocas moléculas de oxígeno tienen velocidades mayores que la de escape y por eso se encuentra este gas en nuestra atmósfera.



COMPROBACIÓN CONCEPTUAL 17.3

Como saben los físicos de bajas temperaturas, el nitrógeno líquido es mucho más barato que el helio líquido. Una razón de esto es que mientras el nitrógeno es el componente más corriente de la atmósfera, el helio sólo se encuentra en cantidades insignificantes. (El helio está presente en yacimientos de gas natural.) ¿Por qué el helio sólo se halla en cantidades insignificantes en la atmósfera?

Distribución de energías La distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann dada por la ecuación 15.36 puede escribirse también como una distribución de energía. Escribamos el número de moléculas con energía E en el intervalo entre E y $E + dE$ como

$$dN = NF(E)\, dE$$

donde $F(E)$ es la función de distribución de la energía. Esta dará el mismo número que se obtendría con la ecuación 17.36 si la energía está relacionada con la velocidad v por la expresión $E = \frac{1}{2}mv^2$. Entonces

$$dE = mv\, dv$$

y

$$Nf(v)\, dv = NF(E)\, dE$$

Podemos escribir

$$f(v)\, dv = Cv^2 e^{-mv^2/(2kT)}\, dv = Cve^{-E/(kT)} v\, dv = C\left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} e^{-E/(kT)}\frac{dE}{m}$$

donde $C = (4/\sqrt{\pi})[m/(2kT)]^{3/2}$ según la ecuación 17.36. Así pues, la función $F(E)$ viene dada por

$$F(E) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2}{m}\right)^{1/2}\frac{1}{m}E^{1/2}e^{-E/(kT)}$$

Simplificando, se obtiene la **función de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann**:

$$F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/(kT)} \qquad 17.38$$

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍAS DE MAXWELL-BOLTZMANN



Véase el **Apéndice de matemáticas** *para más información sobre* **Cálculo diferencial**

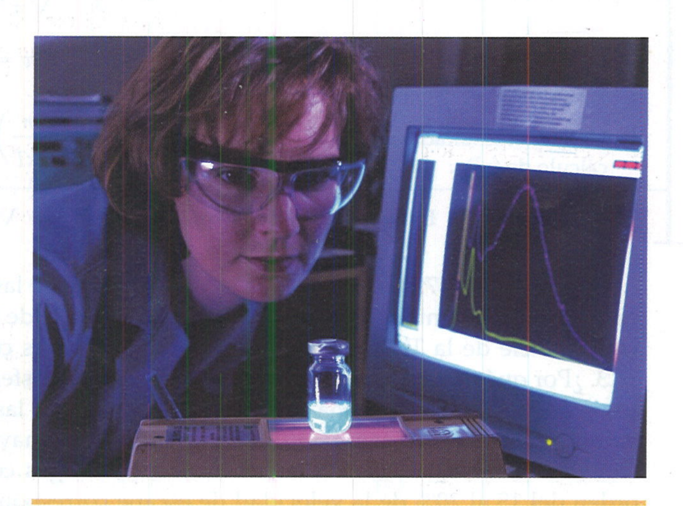
En el lenguaje de la mecánica estadística, la distribución de energía se considera como el producto de dos factores: uno, llamado **densidad de estados**, es proporcional a $\sqrt{E}$, el otro, $e^{-E/(kT)}$, es la probabilidad de que un estado sea ocupado y recibe el nombre de **factor de Boltzmann**.

Temas de actualidad en Física

Termómetros moleculares

Los termómetros moleculares muestran cambios de temperatura debidos a los cambios que experimentan las propias moléculas. Estos termómetros pueden ser bastante simples y económicos, y en la actualidad constituyen un objetivo de investigación intensiva.

Anillos que poseen características de cristales líquidos[1] experimentan cambios de color al variar la temperatura del dedo que lo lleva puesto. Muchos cristales líquidos tienen propiedades *termocrómicas* puesto que cambian de color con la temperatura. Dichos cristales líquidos están formados por moléculas enrolladas en torno a un eje. Cuando cambia la temperatura, las espiras de cada molécula se aprietan o se aflojan, lo que hace que los cristales líquidos absorban o reflejen la luz. Unos cristales líquidos son sensibles a variaciones del orden de 0,1 °C[2] y, en particular, algunos muestran cambios de color en un pequeño intervalo de temperatura normalmente menor que 7 °C. Sin embargo, distintos cristales líquidos pueden encerrarse en diferentes compartimentos en tiras que permiten detectar temperaturas dentro del intervalo que se extiende desde −30 °C hasta 120 °C. Estos termómetros de tiras se utilizan como termómetros de acuario, así como termómetros clínicos.[3] Los termómetros de cristal líquido proporcionan una vigilancia en tiempo real,[4] y son una opción económica cuando el coste constituye una preocupación.[5]



Una investigadora observa una muestra que es fluorescente en dos longitudes de onda. Es fluorescente porque está siendo iluminada por la parte inferior con luz ultravioleta. La razón de las dos longitudes de onda es una propiedad termométrica del material. *(LeRoy N. Sanchez/ Los Alamos National Laboratory.)*

Los termómetros fluorescentes pueden resultar útiles en la supervisión de los cambios de temperatura de los diminutos chips de ordenador durante los procesos de fabricación y en el control de los cambios de temperatura en automóviles durante las pruebas aerodinámicas y de fabricación.[6] Cuando estos termómetros están bañados por luz ultravioleta, la mayoría responde emitiendo luz en dos longitudes de onda. La razón de estas dos longitudes de onda está relacionada con la temperatura. Un termómetro fluorescente recientemente desarrollado mide las variaciones que experimenta la razón de las longitudes de onda de la luz emitida, con una precisión de hasta 0,05 °C dentro del intervalo comprendido entre 25 °C y 140 °C.[7] A medida que la razón de las longitudes de onda cambia, los colores del espectro visible varían con la temperatura.

Pero hay veces que los termómetros moleculares han de medir temperaturas que son superiores a 150 °C. En ese caso, los objetos cuya tempertura hay que medir pueden cubrirse con un polvo que emite fosforescencia, o brilla brevemente, cuando es excitado por la luz. La duración del brillo depende de la temperatura del objeto fosforescente. La duración de la fosforescencia ha sido utilizada por la industria del acero para determinar si un producto está a la temperatura correcta para la formación de la aleación deseada. Esta termometría de fosforescencia permite la medida de acero de 700 °C con un margen de 3 °C.[8] La termometría convencional cometía errores de hasta 40 °C. Una mayor precisión ahorraría a la industria del acero unos 50 millones de euros al año.

Los termómetros a tiempo real no pueden decir lo sucedido en el pasado. La mayor temperatura que la carne alcanza en la cocina es un importante factor para la seguridad alimentaria. La temperatura de punto final (TPF) determina si una enfermedad relacionada con los alimentos es probable que ocurra. Por desgracia, no es posible medir la TPF una vez que el alimento se ha enfriado. Sin embargo, la razón de tres moléculas grandes en la carne de vacuno permite determinar la TPF con una precisión de 2 °C,[9] incluso si la carne ha sido congelada y descongelada desde que fue cocinada. Así, es posible decir si carnes precocinadas repartidas en residencias de ancianos y escuelas han alcanzado una temperatura inadecuada antes de ser refrigeradas.

Debido al gran número de aplicaciones, que se extienden desde un control económico de la temperatura hasta la detección de temperaturas del pasado y el control industrial en tiempo real, la termometría tiene un brillante futuro.

---

1 James, B. G., "Heat Sensitive Novelty Device", *U.S. Patent 3,802,945*, Apr. 9, 1974.
2 White, M. A., and LeBlanc, M., "Thermochromism in Commercial Products", *Journal of Chemical Education*, Sept. 1999, Vol. 76, 1201–1205.
3 Krause, B. F., "Accuracy and Response Time Comparisons of Four Skin Temperature-Monitoring Devices", *Nurse Anesthesia*, June 1993, Vol. 4, 55–61.
4 Dart, R. C., et al., "Liquid Crystal Thermometry for Continuous Temperature Measurement in Emergency Department Patients", *Annals of Emergency Medicine*, Dec. 1985, Vol. 14, 1188–1190.
5 Manandhar, N., et al., "Liquid Crystal Thermometry for the Detection of Neonatal Hypothermia in Nepal", *Journal of Tropical Pediatrics*, Feb. 1998, Vol. 55, 15+.
6 Chandrasekharan, N., and Kelly, L., "Fluorescent Molecular Thermometers Based on Monomer/Exciplex Interconversion", *The Spectrum*, Sept. 2002, Vol. 15, No. 3, 1–7.
7 Hanson, T., "Laboratory Scientists Develop Novel Fluorescent Thermometer", *Los Alamos National Laboratory News*, Sept. 4, 2004. http://www.lanl.gov/news/index.php?fuseaction=nb.story&story_id=5007&nb_date=2004-04-15 as of July 2006.
8 "Thermometry for the Steel Industry", *Thermographic Phosphor Sensing Applications*, Oak Ridge National Laboratory. http://www.ornl.gov/sci/phosphors/galv.htm as of July 2006.
9 Miller, D. R., and Keeton, J. T., "Verification of Safe Cooking Endpoints in Beef by Multiple Antigen Elisa", *2004 Beef Cattle Research In Texas Publication*. http://animalscience.tamu.edu/ANSC/beef/bcrt/2004/miller_3.pdf as of July 2006.

Resumen

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
1. Escala Celsius y Fahrenheit	En la escala Celsius, el punto del hielo es 0 °C y el punto del vapor de agua, 100 °C. En la escala Fahrenheit, el punto del hielo es igual a 32 °F mientras que el punto de ebullición es 212 °F. Las temperaturas de las escalas Celsius y Fahrenheit están relacionadas por $t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32°)$	17.2
2. Termómetros de gas	Los termómetros de gas tienen la propiedad de que todos ellos concuerdan entre sí en la medición de cualquier temperatura con tal de que la densidad del gas empleado en el termómetro sea muy baja. Se define la temperatura T (en kelvins) del gas ideal mediante la expresión $T = \frac{P}{P_3}T_3$	17.4
	donde P es la presión del gas en el termómetro cuando éste se encuentra en equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se está midiendo, P_3 es la presión que se tiene cuando el termómetro está inmerso en un baño de agua-hielo-vapor en su punto triple y T_3 = 273,16 K (la temperatura del punto triple).	
3. Escala de Celsius	La temperatura Celsius t_C está relacionada con la temperatura del gas ideal en kelvins mediante la expresión $t_C = T + 273{,}15\ \text{K}$	17.5
4. Gas ideal	A densidades bajas, todos los gases obedecen la ley de los gases ideales:	
Ecuación de estado	$PV = nRT$	17.13
Constante universal de los gases	$R = N_A k = 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} = 0{,}08206\ \text{atm·L/(mol·K)}$	17.12
Constante de Boltzmann	$k = 1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K} = 8{,}617 \times 10^{-5}\ \text{eV/K}$	17.8
Número de Avogadro	$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$	17.9
Ecuación para una cantidad fija de gas	Una expresión de la ley de los gases ideales que es útil para la resolución de problemas en los que intervenga una cantidad fija de gas es $\frac{P_2V_2}{T_2} = \frac{P_1V_1}{T_1}$	17.14
5. Teoría cinética de gases		
Interpretación molecular de la temperatura	La temperatura absoluta T es una medida de la energía cinética media de traslación de las moléculas.	
Teorema de equipartición	Cuando un sistema está en equilibrio, hay una energía media de $\frac{1}{2}kT$ por molécula ($\frac{1}{2}RT$ por mol) asociada a cada grado de libertad.	
Energía cinética media	En el caso de un gas ideal, la energía cinética de traslación media de las moléculas es $K_{\text{tras m}} = \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_m = \frac{3}{2}kT$	17.19
Energía cinética de traslación total	La energía cinética de traslación total de n moles de gas que contienen N moléculas viene dada por $K_{\text{tras}} = N\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_m = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$	17.20
Velocidad cm de las moléculas	La velocidad cm de una molécula de un gas está relacionada con la temperatura absoluta por $v_{cm} = \sqrt{(v^2)_m} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$	17.21
	donde m es la masa de la molécula y M, la masa molar.	
Recorrido libre medio	El recorrido libre medio λ de una molécula está relacionado con su diámetro d y el número de moléculas por unidad de volumen n_V mediante la expresión $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n_V \pi d^2}$	17.23

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
*6. **Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann**	$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2kT)}$	17.36
Distribución de energías de Maxwell-Boltzmann	$F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/(kT)}$	17.38

Respuestas a las comprobaciones conceptuales

17.1 La habitación provista de aire acondicionado es la que tiene más aire.

17.2 Decrece el volumen.

17.3 La velocidad cuadrática media del helio viene a ser el 12% de su velocidad de escape de la superficie de la Tierra. Por tanto, hay bastantes moléculas de helio con velocidades por encima de la de escape, lo que permite al helio escapar lentamente de la Tierra.

Respuestas a los problemas prácticos

17.1 (*a*) 20 °C, (*b*) −40 °F

17.2 (*a*) $n = 4{,}47 \times 10^{-5}$ mol, (*b*) $N = 2{,}69 \times 10^{19}$ moléculas

17.3 $n = 0{,}0804$ mol

17.4 $5{,}2 \times 10^2$ m/s

Problemas

En algunos problemas se dan más datos de los realmente necesarios; en otros pocos, deben aportarse algunos datos a partir de conocimientos generales, fuentes externas o estimaciones lógicas.

En los datos numéricos sin coma decimal se deben considerar significativos todos los dígitos, incluidos los ceros a la derecha del último diferente de cero.

- • Concepto simple, un solo paso, relativamente fácil
- •• Nivel intermedio, puede exigir síntesis de conceptos
- ••• Desafiante, para alumnos avanzados
- SSM La solución se encuentra en el *Manual de soluciones*
- Los problemas consecutivos que están sombreados son problemas relacionados.

PROBLEMAS CONCEPTUALES

1 • Verdadero o falso:
(*a*) La ley cero de la termodinámica establece que dos objetos en equilibrio térmico entre sí deben estar en equilibrio térmico con un tercer objeto.
(*b*) Las escalas Fahrenheit y Celsius difieren sólo en la elección de la temperatura del **punto del hielo**.
(*c*) El kelvin tiene el mismo tamaño que el grado Celsius.

2 • ¿Cómo podemos determinar si dos cuerpos están en equilibrio térmico entre sí, cuando al ponerlos en contacto físico apareciesen efectos no deseados? (Por ejemplo, si ponemos un trozo de sodio en contacto con agua se produciría una violenta reacción química.)

3 • "Un día me desperté y mi habitación estaba a 20 °F", dijo Hugo. "Eso no es nada", le replicó un viejo amigo. "Mi habitación estaba una vez a −5 °C". ¿Qué habitación era la más fría? SSM

4 • Dos recipientes idénticos contienen gases ideales distintos a igual presión y temperatura. Se deduce que (*a*) el número de moléculas gaseosas es el mismo en ambos recipientes, (*b*) la masa total del gas es la misma en ambos recipientes, (*c*) la velocidad media de las moléculas del gas es la misma en ambos recipientes, (*d*) ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

5 • La figura 17.18 muestra un gráfico del volumen *V* en función de la temperatura *T* para un proceso seguido por un gas ideal desde el punto A al punto B. ¿Qué le ocurre a la presión del gas durante este proceso? SSM

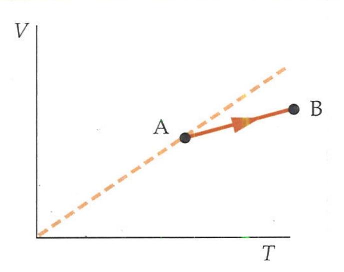


FIGURA 17.18 Problema 5

6 • La figura 17.19 muestra un gráfico de la presión *P* en función de la temperatura *T* para un proceso seguido por un gas ideal desde el punto A al punto B. ¿Qué le ocurre al volumen del gas durante este proceso?

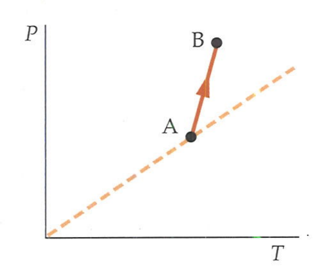


FIGURA 17.19 Problema 6

7 • Si un recipiente contiene cantidades iguales de masa de helio y argón, ¿cuáles de las siguientes respuestas son verdaderas?
(*a*) La presión parcial ejercida por cada uno de los dos gases sobre las paredes del recipiente es la misma.
(*b*) La velocidad media de un átomo de helio es la misma que la de un átomo de argón.
(*c*) Hay el mismo número de átomos de helio que de argón.
(*d*) Ninguna de las respuestas anteriores.

8 • ¿En qué factor debe incrementarse la temperatura absoluta de un gas para duplicar la velocidad cm de sus moléculas?

9 • Dos gases diferentes están a la misma temperatura. ¿Qué se puede decir de las energías cinéticas medias de traslación de las moléculas? ¿Y qué de las velocidades cm de las moléculas de los gases?

10 • Una vasija contiene una mezcla de helio, He, y metano, CH_4. La relación que existe entre las velocidades cm de los átomos de helio y las moléculas de CH_4 es (*a*) 1, (*b*) 2, (*c*) 4, (*d*) 16.

11 • Verdadero o falso: si la presión de un gas aumenta, la temperatura debe aumentar.

12 • ¿Por qué las escalas Celsius y Fahrenheit son más convenientes que la escala absoluta para objetivos ordinarios, no científicos?

13 • Un astrónomo sostiene que la temperatura en el centro del Sol es del orden de 10^7 grados. ¿Estos grados son Celsius o kelvins o en realidad no importa una escala u otra?

14 • Imagínese que tenemos una cantidad fija de gas ideal en un recipiente que se expande para mantener constante la presión. Si se duplica la temperatura absoluta del gas, la velocidad media de las moléculas (*a*) permanece constante, (*b*) se duplica, (*c*) se cuadruplica, (*d*) crece en un factor $\sqrt{2}$.

15 • Si durante cierto proceso la temperatura y el volumen de un gas ideal se reducen a la mitad, la presión del gas (*a*) disminuye en un factor 2, (*b*) permanece constante, (*c*) crece en un factor 2, (*d*) crece en un factor 4. SSM

16 • La energía cinética de traslación media de las moléculas de un gas ideal depende (*a*) del número de moles del gas y su temperatura, (*b*) de la presión del gas y su temperatura, (*c*) sólo de la presión del gas, (*d*) sólo de la temperatura del gas.

17 •• ¿Qué velocidad es mayor, la velocidad del sonido en un gas o la velocidad cuadrática media de las moléculas del gas? Justificar la respuesta haciendo uso de las fórmulas apropiadas, y explicar por qué la respuesta es intuitivamente correcta. SSM

18 •• Suponer que la temperatura de un gas se aumenta mientras permanece fijo su volumen. Explicar en términos del movimiento molecular por qué aumenta la presión del gas sobre las paredes del recipiente.

19 •• Imaginar que se comprime un gas manteniendo constante una temperatura fija (quizás sumergiendo el recipiente en agua fría). Explicar en términos del movimiento molecular por qué aumenta la presión del gas sobre las paredes del recipiente.

20 •• El oxígeno tiene una masa molar de 32 g/mol y el nitrógeno de 28 g/mol. Las moléculas de oxígeno y nitrógeno en una habitación tienen:
(*a*) iguales energías cinéticas de traslación medias, pero las moléculas de oxígeno tienen velocidades medias más grandes que las de nitrógeno.
(*b*) iguales energías cinéticas de traslación media, pero las moléculas de oxígeno tienen una velocidad media más pequeña que la de las moléculas de nitrógeno.
(*c*) iguales energías cinéticas e iguales velocidades.
(*d*) iguales velocidades medias, pero las moléculas de oxígeno tienen mayor energía cinética media de traslación que las moléculas de nitrógeno.
(*e*) iguales velocidades de traslación medias, pero las moléculas de oxígeno tienen una energía cinética media de traslación más pequeña que la de las moléculas de nitrógeno.
(*f*) Ninguna de las afirmaciones anteriores es verdadera.

21 •• El nitrógeno líquido es relativamente barato, mientras que el helio líquido es relativamente caro. Un motivo de esta diferencia de precio es que mientras el nitrógeno es el componente más abundante de la atmósfera, el helio sólo se encuentra en pequeñas trazas. Utilizar ideas de este capítulo para explicar por qué sólo se encuentran pequeñas trazas de helio en la atmósfera. SSM

ESTIMACIONES Y APROXIMACIONES

22 • Hacer un cálculo aproximado del número de moléculas de aire que hay en su aula.

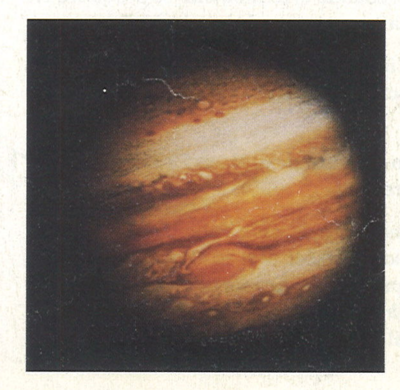
23 •• Hacer un cálculo aproximado de la densidad del aire seco a nivel del mar en un día cálido de verano.

24 •• Un tubo de ensayo sellado de 10,0 mL de volumen contiene 1 mL de agua, está a una temperatura de 100 °C e inicialmente a una presión de 1 atm ($1{,}01 \times 10^5$ N/m²). El tubo de ensayo se mantiene sobre una llama hasta que el agua ha hervido completamente. Hacer una estimación de la presión en el interior del tubo de ensayo.

25 •• En el capítulo 11, demostramos que la velocidad de escape en la superficie de un planeta de radio R y aceleración de la gravedad g viene dada por $v_e = \sqrt{2gR}$. Si la velocidad cm de un gas es entre un 15 y un 20% mayor que la velocidad de escape de un planeta, prácticamente todas las moléculas de ese gas escaparán de la atmósfera del planeta.
(*a*) ¿A qué temperatura el valor de v_{cm} para el O_2 será igual al 15% de la velocidad de escape de la Tierra?
(*b*) ¿A qué temperatura el valor v_{cm} para el H_2 será igual al 15% de la velocidad de escape de la Tierra?
(*c*) Las temperaturas en la alta atmósfera alcanzan los 1000 K. ¿Puede esto explicar la escasa presencia de hidrógeno en la atmósfera terrestre?
(*d*) Calcular las correspondientes temperaturas para que los valores de v_{cm}, del O_2 y el H_2, sean iguales al 15% de la velocidad de escape en la Luna, donde g es un sexto de su valor en la Tierra y R = 1738 km. ¿Puede explicarse de esta forma la ausencia de atmósfera en la Luna? SSM

26 •• La velocidad de escape de moléculas gaseosas en la atmósfera de Marte es 5,0 km/s y la temperatura típica de su superficie es 0 °C. Calcular la velocidad cm del (*a*) H_2, (*b*) O_2 y (*c*) CO_2 a esta temperatura. (*d*) En base a este criterio, ¿es probable encontrar H_2, O_2 y CO_2 en la atmósfera de Marte?

27 •• Repetir el problema 26 para Júpiter cuya velocidad de escape es 60 km/s y cuya temperatura es – 150 °C. SSM



Júpiter visto desde una distancia de casi veinte millones de kilómetros. Como la velocidad de escape en la superficie de Júpiter es de 600 km/s, aproximadamente, Júpiter retiene fácilmente hidrógeno en su atmósfera. *(Jet Propulsion Laboratory/ NASA.)*

28 •• Hacer un cálculo aproximado de la presión media sobre la pared frontal de una pista de frontón, debida a las colisiones de la pelota con la pared durante un juego. Utilizar números razonables para la masa de la pelota, su velocidad típica, y las dimensiones de la pista. ¿Es la presión media debida a la pelota importante comparada con la del aire?

29 •• En primera aproximación, el Sol es un gas de igual número de protones y electrones. (Las masas de estas partículas se encuentran en el Apéndice B.) La temperatura en el centro del Sol es de unos 10^7 K y la densidad del Sol es de 10^5 kg/m^3. Debido a que la temperatura es tan alta, protones y electrones son partículas separadas (más que unidas para formar átomos de hidrógeno). (*a*) Hacer un cálculo aproximado de la presión en el centro del Sol. (*b*) Estimar las velocidades cuadráticas medias de los protones y electrones en el centro del Sol.

30 •• **PÓNGALO EN SU CONTEXTO, APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Estamos diseñando una cámara de vacío para fabricar capas reflectivas. Dentro de esta cámara, una pequeña muestra de metal se vaporizará para que sus átomos se muevan el línea recta (los efectos de la gravedad carecen de importancia durante el breve tiempo de vuelo) hasta una superficie donde aterrizan para formar una película muy delgada. La muestra de metal está a 30 cm de la superficie en la que los átomos de metal se depositan. ¿Cómo de baja debe ser la presión en la cámara para que los átomos de metal sólo raramente colisionen con moléculas de aire antes de depositarse sobre la superficie?

31 ••• **APLICACIÓN BIOLÓGICA** En condiciones normales de respiración, aproximadamente el 5% de cada espiración es dióxido de carbono. Con esta información, y dejando a un lado cualquier diferencia en el contenido agua-vapor, hacer un cálculo aproximado de la diferencia habitual en masa entre una inspiración y una espiración. SSM

ESCALA DE TEMPERATURA

32 • Se aplica un tipo de cera en los esquíes para que resistan mejor las temperaturas comprendidas entre −12 °C y −7 °C. ¿Cuál es este intervalo de temperaturas en la escala Fahrenheit?

33 • El punto de fusión del oro (Au) es 1945,4 °F. Expresar esta temperatura en la escala Celsius. SSM

34 • Un parte meteorológico señala que se espera que la temperatura descienda más de 15,0 °C en las próximas cuatro horas. ¿En cuántos grados en la escala Fahrenheit descenderá la temperatura?

35 • La longitud de una columna de mercurio de un termómetro es de 4,0 cm cuando el termómetro se sumerge en agua con hielo a 1 atm de presión y 24,0 cm cuando el termómetro se coloca en agua hirviendo a 1 atm de presión. Suponer que la longitud de la columna de mercurio varía linealmente con la temperatura. (*a*) Dibujar una gráfica de la longitud de la columna de mercurio en función de la temperatura en grados Celsius. (*b*) ¿Cuál será su longitud en una habitación a 22,0 °C? (*c*) La columna de mercurio mide 25,4 cm cuando el termómetro se introduce en una solución química. ¿Cuál es la temperatura de la solución?

36 • La temperatura en el interior del Sol es de unos 10^7 K. ¿Cuál es esta temperatura (*a*) en la escala de Celsius? (*b*) ¿Y en la escala de Fahrenheit?

37 • El punto de ebullición del nitrógeno, N_2, es 77,35 K. Expresar esta temperatura en grados Fahrenheit.

38 • La presión de un termómetro de gas a volumen constante es de 0,400 atm en el punto del hielo y de 0,546 atm en el punto del vapor. (*a*) Dibujar una gráfica de la presión en función de la temperatura Celsius para este termómetro. (*b*) Cuando la presión es de 0,100 atm, ¿cuál es la temperatura? (*c*) ¿Cuál es la presión en el punto de ebullición del azufre (444,6 °C)?

39 • Un termómetro de gas a volumen constante indica una presión de 50 torr en el punto triple del agua. (*a*) Dibujar una gráfica de la presión en función de la temperatura absoluta para este termómetro. (*b*) ¿Cuál será la presión cuando el termómetro mida una temperatura de 300 K? (*c*) ¿Qué temperatura de gas ideal corresponde a una presión de 678 torr? SSM

40 • Un termómetro de gas a volumen constante se encuentra a una presión de 30 torr cuando se aplica una temperatura de 373 K. (*a*) Dibujar una gráfica de la presión en función de la temperatura absoluta para este termómetro. (*b*) ¿Cuál es su presión P_3 en el punto triple? (*c*) ¿Qué temperatura corresponde a una presión de 0,175 torr?

41 • ¿A qué temperatura las escalas Fahrenheit y Celsius ofrecen la misma lectura?

42 • El sodio funde a 371 K. ¿Cuál es el punto de fusión del sodio en las escalas de temperatura Celsius y Fahrenheit?

43 • El punto de ebullición del oxígeno a 1,00 atm es 90,2 K. ¿Cuál es el punto de ebullición del oxígeno a 1,00 atm en las escalas Celsius y Fahrenheit?

44 •• En la escala de temperaturas Réaumur, el punto de fusión del hielo es 0 °R y el punto de ebullición del agua 80 °R. Deducir expresiones para convertir las temperaturas de la escala Réaumur en temperaturas Celsius o Fahrenheit.

45 ••• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Un termistor es un dispositivo de estado sólido cuya resistencia varía considerablemente con la temperatura. Esta dependencia frente a la temperatura viene dada aproximadamente por $R = R_0 e^{B/T}$, donde R se expresa en ohmios (Ω), T en kelvins, y R_0 y B son constantes que pueden determinarse midiendo R para puntos de calibración conocidos, como el punto de congelación del hielo y el punto de ebullición del agua. (*a*) Si $R = 7360$ Ω en el punto de congelación y 153 Ω en el punto de ebullición, calcular R_0 y B. (*b*) ¿Cuál es la resistencia del termistor a 98,6 °F? (*c*) ¿Cuál es la variación de la resistencia con la temperatura (dR/dT) en el punto de congelación y en el punto de ebullición? (*d*) ¿Para cuál de estas temperatura es este termistor más sensible? SSM

LEY DE LOS GASES IDEALES

46 • Un gas ideal se mantiene a presión constante en un cilindro provisto de un émbolo (figura 17.20). Si su temperatura varía desde 50 °C a 100 °C, ¿en qué factor varía su volumen?



FIGURA 17.20 Problemas 46 y 71

47 • Una vasija de 10,0 L contiene gas a 0 °C y a una presión de 4,00 atm. ¿Cuántos moles de gas hay en la vasija? ¿Cuántas moléculas? SSM

48 •• Una baja presión de $1,00 \times 10^{-8}$ torr puede conseguirse mediante una bomba de difusión de aceite. ¿Cuántas moléculas hay en 1,00 cm^3 de un gas a esta presión si la temperatura es de 300 K?

49 •• De un libro de texto de física marciano copiamos el siguiente párrafo "1 *smorf* de un gas ideal ocupa un volumen de 1,35 *zaks*. A una temperatura de 22 *glips*, el gas tiene una presión de 12,5 *klads*. A temperatura de −10 *glips*, el mismo gas tiene ahora una presión de 8,7 *klads*." Determinar la temperatura del cero absoluto en *glips*.

50 •• Un conductor hincha los neumáticos de su coche a una presión de 180 kPa un día en que la temperatura ambiente es de −8,0 °C. Cuando llega a su destino, la presión de los neumáticos ha aumentado hasta 245 kPa. ¿Cuál es la temperatura de los neumáticos si suponemos que (*a*) los neumáticos no se dilatan o (*b*) que los neumáticos se dilatan un 7%?

51 •• Una habitación tiene 6 m × 5 m × 3 m. (*a*) Si la presión del aire en ella es 1 atm y su temperatura es 300 K, hallar el número de moles de aire en la habitación. (*b*) Si la temperatura sube en 5 K y la presión permanece constante, ¿cuántos moles de aire salen de la habitación?

52 •• Supóngase que 10,0 g de helio líquido, inicialmente a 4,20 K, se evaporan en un globo vacío que se mantiene a 1 atm de presión. ¿Cuál es el volumen del globo a (*a*) 25,0 K, y (*b*) 293 K?

53 •• Un recipiente cerrado con un volumen de 6,00 L contiene 10,0 g de helio líquido a 25,0 K y aire suficiente para llenar el resto de su volumen a una presión de 1,00 atm. El helio se evapora después y el recipiente se calienta a temperatura ambiente (293 K). ¿Cuál es la presión final dentro del recipiente?

54 •• Un neumático de un automóvil está a una presión manométrica (que es la diferencia entre la presión real y la atmosférica) de 200 kPa cuando se encuentra a la temperatura de 20 °C. Se conduce el coche a alta velocidad y la temperatura del neumático aumenta hasta 50 °C. (*a*) Suponiendo que el volumen del neumático no varía, calcular la presión manométrica del aire en el mismo (suponiendo que el aire se comporta como gas ideal). (*b*) Calcular la presión manométrica si el neumático se dilata de forma que su volumen aumenta en un 10%.

55 •• Después del nitrógeno (N_2) y del oxígeno (O_2), la molécula más abundante en la atmósfera terrestre es el agua (H_2O). Sin embargo, la fracción de moléculas H_2O en un volumen dado de aire varía de manera espectacular, desde prácticamente un 0% en condiciones de extrema sequedad hasta un 4% donde es muy húmeda. (*a*) A una temperatura y presión dadas, ¿podría el aire ser más denso cuando su contenido de vapor de agua fuese grande o pequeño? (*b*) ¿Cuál es la diferencia en masa, a temperatura ambiente y presión atmosférica, entre un metro cúbico de aire sin moléculas de vapor de agua y un metro cúbico de aire en el que el 4% de las moléculas son de vapor de agua? SSM

56 •• Un submarinista situado a 40 m por debajo de la superficie de un lago, donde la temperatura es 5 °C, suelta una burbuja de aire con volumen de 15 cm³. La burbuja sube a la superficie, donde la temperatura es 25 °C. Suponer que el aire de la burbuja está siempre en equilibrio térmico con el agua que la rodea, y que no hay intercambio de moléculas entre la burbuja y el agua circundante. ¿Cuál es el volumen de la burbuja justo antes de romperse en la superficie? *Ayuda: recordar que también varía la presión.*

57 •• **Aplicación a la ingeniería** Un globo lleno de aire caliente está abierto por la parte inferior. El globo, que tiene un volumen de 446 m³, está lleno de aire que tiene una temperatura media de 100 °C. El aire del exterior del globo tiene una temperatura de 20,0 °C y una presión de 1 atm. ¿Cuánta carga (incluyendo la envoltura del globo) puede levantar éste? Usar como masa molar del aire 29,0 g/mol. (Despreciar el volumen de la carga y el de la envoltura del globo.) SSM

58 ••• Un globo de helio se utiliza para elevar una carga de 110 N. El peso de la cubierta del globo es 50 N y su volumen cuando está totalmente hinchado es de 32,0 m³. La temperatura del aire es 0 °C y la presión atmosférica es de 1 atm. El globo se infla lo suficiente con gas helio para que la fuerza neta sobre él y su carga sea de 30,0 N. Despreciar los cambios de temperatura con la altura. (*a*) ¿Cuántos moles de gas helio contiene el globo? (*b*) ¿A qué altura el globo estará completamente hinchado? (*c*) ¿Alcanzará el globo la altura a la cual está completamente hinchado? (*d*) Si la respuesta a (*c*) es afirmativa, ¿cuál será la altura máxima alcanzada por el globo?

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

59 • (*a*) Calcular la v_{cm} de un átomo de argón si un mol de este gas se encuentra en un recipiente de 1 L a 10 atm. (Para el argón $M = 40 \times 10^{-3}$ kg/mol.) (*b*) Compárese este resultado con la v_{cm} del gas helio en las mismas condiciones. SSM

60 • Hallar la energía cinética de traslación total de 1,0 L de gas oxígeno a una temperatura de 0,0 °C y una presión de 1,0 atm.

61 • Hallar la velocidad cm y la energía cinética media de un átomo de hidrógeno a una temperatura de 10^7 K. (A esta temperatura, que es del orden de las que existen en el interior de las estrellas, el hidrógeno está ionizado y está constituido por un simple protón.)

62 • El helio líquido tiene una temperatura de solo 4,2 K y está en equilibrio con su vapor a presión atmosférica. Calcular la velocidad cuadrática media de un átomo de helio en el vapor a esta temperatura y comentar el resultado.

63 • Demostrar que el recorrido libre medio de una molécula en un gas ideal a la temperatura T y presión P viene dado por $\lambda = kT/(\sqrt{2}\,P\pi d^2)$.

64 •• **Aplicación a la ingeniería** Un equipo moderno de vacío puede alcanzar presiones tan bajas como $P = 7{,}0 \times 10^{-11}$ Pa. Supongamos que una cámara contiene helio a esta presión y a temperatura ambiente (300 K). Hacer un cálculo aproximado del recorrido libre medio λ y del tiempo medio de colisión t para el helio en esta cámara. Considerar que el diámetro de una molécula de helio es 10^{-10} m.

65 •• En una vasija cúbica de 15 cm de arista tenemos oxígeno (O_2) a la temperatura de 300 K. Comparar la energía cinética media de una molécula del gas con la variación que experimentaría su energía potencial si cayera desde la parte superior al fondo del recipiente. SSM

*DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES MOLECULARES

66 •• Demostrar que la función $f(v)$ dada por la ecuación 17.36 es un máximo cuando $v = \sqrt{2kT/m}$.

67 •• Como $f(v)\,dv$ da la fracción de moléculas que tienen velocidades en el intervalo dv, la integral de $f(v)\,dv$ extendida a todos los intervalos posibles de velocidades debe ser igual a 1. Dada la integral $\int_0^\infty v^2 e^{-av^2}\,dv = \sqrt{(\pi/4)}a^{-3/2}$, demostrar que $\int_0^\infty f(v)\,dv = 1$, donde $f(v)$ viene dada por la ecuación 17.36. SSM

68 •• Dada la integral $\int_0^\infty v^3 e^{-av^2}\,dv = (1/2a^2)$, calcular la velocidad media v_m de las moléculas de un gas utilizando la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

69 •• **Múltiples pasos** Las energías cinéticas de traslación de las moléculas de un gas se reparten de acuerdo con la distribución de energía de Maxwell-Boltzmann, ecuación 17.38. (*a*) Determinar el valor más probable de la energía de traslación (en función de la temperatura T) y comparar este valor con el valor medio. (*b*) Hacer una gráfica de la distribución de energía cinética de traslación [$f(E)$ en función de E] y marcar la energía más probable y la energía media (no preocuparse de calibrar la escala vertical de la gráfica). (*c*) Fijarse sólo en la gráfica $f(E)$ en función de E permite ver que la energía cinética media de traslación es considerablemente mayor que la energía cinética más probable de traslación. ¿Qué rasgos de la gráfica respaldan esa afirmación?

PROBLEMAS GENERALES

70 • ¿A qué temperatura será la velocidad cm de una molécula de hidrógeno gaseoso igual a 343 m/s?

71 •• (*a*) Si un mol de gas ocupa un volumen de 10 L a la presión de 1,0 atm, ¿cuál es la temperatura del gas en kelvins? (*b*) El recipiente, a fin de que el volumen pueda variarse, lleva acoplado un pistón (figura 17.20). El gas se calienta a presión constante y se expande hasta un volumen de 20 L. ¿Cuál es la temperatura del gas en kelvins? (*c*) El volumen se fija ahora a 20 L y el gas se calienta a volumen constante hasta que su temperatura alcanza los 350 K. ¿Cuál es la presión del gas ahora?

72 •• **MÚLTIPLES PASOS** (*a*) El volumen por molécula de un gas es el recíproco de la densidad numérica (el número de moléculas por unidad de volumen). Hallar el volumen medio por molécula del aire seco a temperatura ambiente y presión atmosférica. (*b*) Extraer la raíz cúbica del resultado de (*a*) para obtener un valor aproximado de la distancia media d entre las moléculas de aire. (*c*) Hallar o hacer un cálculo aproximado del diámetro D de una molécula de aire, y compararlo con la respuesta obtenida en (*b*). (*d*) Dibujar las moléculas en un volumen de aire de forma cúbica, con la longitud de la arista del cubo igual a $3d$. Hacer la figura a escala y colocar las moléculas en una configuración que nos parezca característica. (*e*) Utilizar el dibujo para dar una explicación de por qué el recorrido libre medio de una molécula de aire es mucho mayor que la distancia media entre moléculas.

73 •• **CONCEPTUAL** La distribución de Maxwell–Boltzmann no sólo se aplica a los gases, sino también a los movimientos moleculares dentro de los líquidos. El hecho de que no todas las moléculas tengan la misma velocidad nos ayuda a comprender el proceso de la evaporación. (*a*) Explicar en términos del movimiento molecular por qué una gota de agua se enfría cuando se evaporan moléculas de la superficie de la gota. (El enfriamiento por evaporación es un importante mecanismo de regulación de la temperatura de nuestro cuerpo, y se usa también para enfriar edificios en lugares calurosos y secos.) (*b*) Utilizar la distribución de Maxwell-Boltzmann para explicar por qué incluso un ligero aumento de temperatura puede aumentar mucho la tasa de evaporación de las gotas de agua. SSM

74 •• Una caja cúbica metálica, de 20 cm de lado, contiene aire a la presión de 1,0 atm y a 300 K de temperatura. Se cierra herméticamente, de forma que el volumen sea constante, y se calienta hasta 400 K. Hallar la fuerza neta que actúa sobre cada pared de la caja.

75 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** En el intento de producir hidrógeno líquido como combustible, una de las propuestas consiste en convertir algo tan sencillo como el agua (H_2O) en los gases H_2 y O_2 por medio de la *electrolisis*. ¿Cuántos moles de estos gases resultan de la electrólisis de 2,0 L de agua? SSM

76 •• Un cilindro hueco de masa despreciable de 40 cm de longitud descansa sobre una mesa horizontal sin rozamiento. El cilindro se divide en dos secciones iguales por una membrana no porosa. Una sección contiene nitrógeno y la otra oxígeno. La presión del nitrógeno es doble de la del oxígeno. ¿Qué distancia recorrerá el cilindro si la membrana se rompe?

77 •• Un cilindro de volumen fijo contiene una mezcla de gas helio (He) y gas hidrógeno (H_2) a una temperatura T_1 y presión P_1. Si la temperatura se dobla a $T_2 = 2T_1$, la presión también se haría doble si no se considera que a esa temperatura el H_2 está completamente disociado en H_1. En realidad, a la presión $P_2 = 2P_1$, la temperatura es $T_2 = 3T_1$. Si la masa del hidrógeno en el cilindro es m, ¿cuál es la masa del helio en el cilindro?

78 •• El recorrido libre medio de las moléculas de O_2 a una temperatura de 300 K y una presión de 1,00 atm ($1{,}01 \times 10^5$ Pa) es $l = 7{,}1 \times 10^{-8}$ m. Utilizar este dato para hacer una estimación del tamaño de una molécula de O_2.

79 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Experimentos actuales pueden crear gases de baja densidad de rubidio y otros átomos con temperaturas del orden del nanokelvin (10^{-9} K). Estos átomos son atrapados y enfriados utilizando campos magnéticos y láseres en cámaras de vacío ultraelevado. Un método que se utiliza para medir la temperatura de un gas atrapado consiste en cerrar la trampa y medir el tiempo que tardan las moléculas del gas en caer una distancia dada. Considerar un gas de átomos de rubidio a una temperatura de 120 nK. Calcular cuanto tardaría un átomo en recorrer una distancia de 10,0 cm desplazándose a la velocidad cuadrática media del gas si (*a*) estuviese inicialmente moviéndose hacia abajo, y (*b*) si estuviese inicialmente moviéndose hacia arriba. Suponer que los átomos no colisionan entre sí a lo largo de su trayectoria. SSM

80 ••• Un cilindro se llena con 0,1 mol de un gas ideal a temperatura y presión normales, un émbolo de 1,4 kg sin rozamiento cierra el cilindro (figura 17.21) y la columna de gas encerrada tiene 2,4 m de altura. El émbolo y el cilindro están rodeados de aire también a temperatura y presión normales. A continuación, se suelta el émbolo y empieza a caer. El movimiento del émbolo cesa después de detenerse las oscilaciones con el émbolo y el aire encerrado en equilibrio térmico con el aire que les rodea. (*a*) Hallar la altura de la columna de gas. (*b*) Suponer que el émbolo se empuja ligeramente por debajo de su posición de equilibrio y después se suelta. Admitiendo que la temperatura del gas permanece constante, hallar la frecuencia de vibración del émbolo.

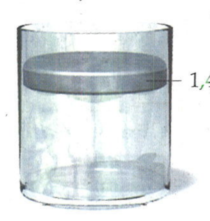
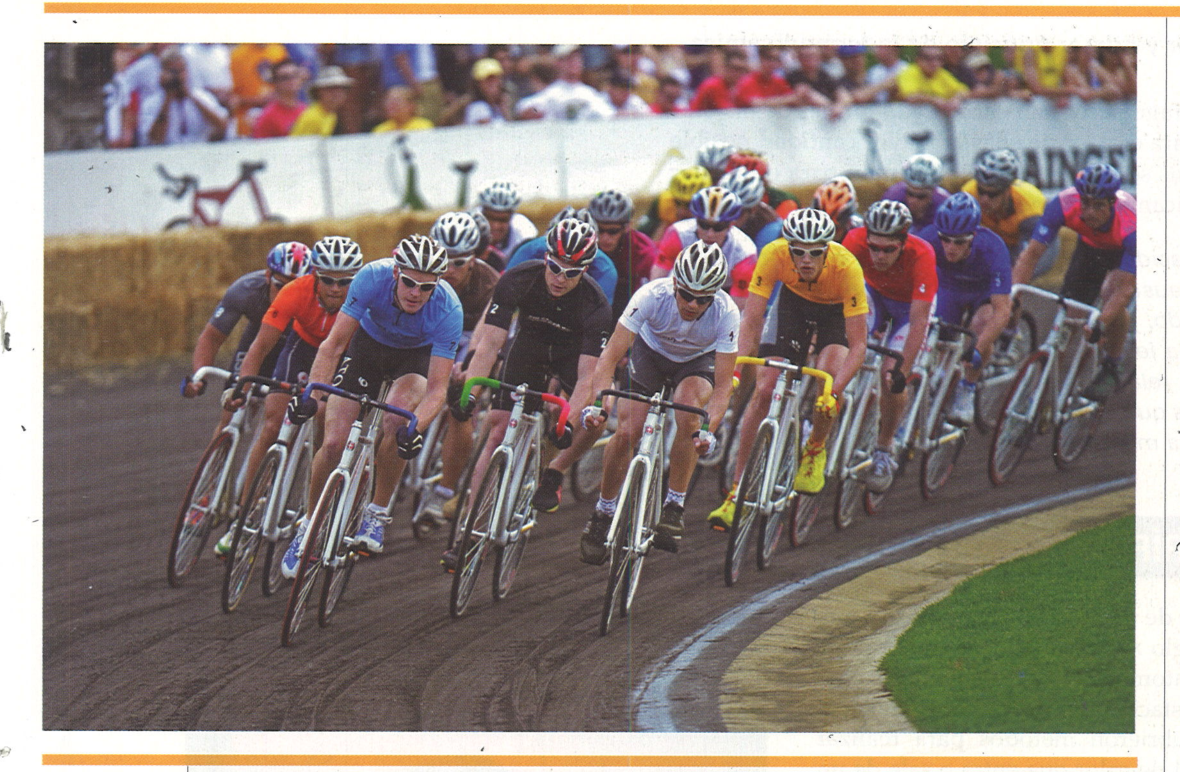


FIGURA 17.21 Problema 80

81 ••• **HOJA DE CÁLCULO, MÚLTIPLES PASOS** Para resolver este problema, se ha de utilizar una hoja de cálculo con la que estudiar la distribución de velocidades moleculares de un gas. La figura 17.22 nos ayudará a comenzar. (*a*) Introducir los valores de las constantes R, M y T como se muestran en la figura. Luego, se introducen en la columna A los valores de las velocidades que se extienden entre 0 y 1200 m/s, en incrementos de 1 m/s. (Esta hoja de cálculo será larga.) En la celda B7, se introduce la fórmula de la distribución fraccionaria de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Esta fórmula contiene los parámetros v, R, M y T. Sustituir A7 por v, B$1 por R, B$2 por M y B$3 por T. A continuación, se usa el comando LLENAR para introducir la fórmula en las celdas por debajo de B7. Se ha de construir una gráfica de $f(v)$ en función de v utilizando los datos de las columnas A y B. (*b*) Se ha de explorar cómo varía la gráfica cuando aumenta y disminuye la temperatura y describir los resultados. (*c*) Se añade una tercera columna en la que cada celda contiene la suma acumulada de todos los valores de $f(v)$, multiplicados por el tamaño del intervalo dv (que es igual a 1), en las filas de arriba y se incluye la fila en cuestión. ¿Cuál es la interpretación física de los números de esta columna? (*d*) Para el gas nitrógeno, ¿qué porcentaje de moléculas tiene velocidades mayores que 700 m/s?

	A	B	C
1	R =	8,31	J/mol-K
2	M =	0,028	kg/mol
3	T =	300	K
4			
5	v	f(v)	sum f(v)dv
6	(m/s)	(s/m)	(sin unidades)
7	0	0	0
8	1	3,0032E-08	3,00325E-08
9	2	1,2013E-07	1,5016E-07
10	3	2,7028E-07	4,20441E-07
11	4	4,8048E-07	9,0092E-07
12	5	7,5071E-07	1,65163E-06

FIGURA 17.22 **Problema 81 (Sólo se muestran las primeras filas de la hoja de cálculo.)**



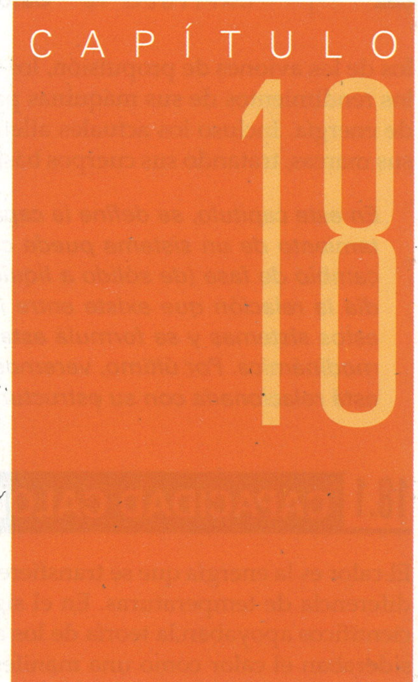


IMAGEN DE LA CARRERA CICLISTA MASCULINA QUE SE CELEBRA EN LA UNIVERSIDAD DE INDIANA DESDE 1951. (UNA ESCENA DE LA PELÍCULA *BREAKING AWAY* MOSTRABA ESTA CARRERA CUANDO COMPETÍA UN EQUIPO LOCAL, LOS CUTTERS.) SÓLO PUEDEN COMPETIR EN ESTA PRUEBA DE 50 MILLAS (200 VUELTAS AL CIRCUITO) LOS ESTUDIANTES DE LA UI. ESTA IMAGEN CORRESPONDE A LA CARRERA DEL AÑO 2006 GANADA POR EL EQUIPO ALFA TAU OMEGA. *(AJ Mast/Icon SMI/Corbis.)*

Calor y primer principio de la termodinámica

? ¿Cuánto trabajo se necesita para comprimir el aire al inflar el neumático de una bicicleta? (Véase el ejemplo 18.13.)

La relación entre calentar un sistema, hacer trabajo sobre dicho sistema, y la variación de su energía interna constituyen las bases del primer principio de la termodinámica. La Parte I de este libro trataba del movimiento; ahora vamos a considerar el papel que el calor desempeña en la generación del movimiento, sea el de la gente corriendo para tomar un autobús, el movimiento cíclico de los émbolos en un motor de automóvil, o incluso el de las gotas de agua que se deslizan por las paredes de un vaso de limonada fría en un día caluroso.

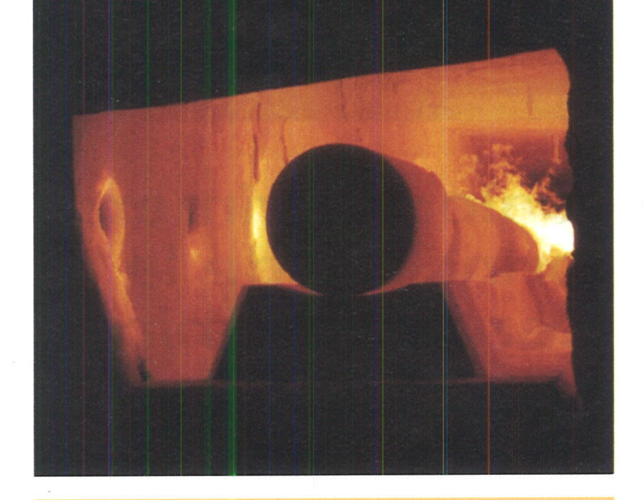
El ser humano siempre ha sabido aprovechar la potencia generada por el calor. Desde las primeras máquinas de vapor hasta los motores de combustión interna y

los de los aviones de propulsión, los ingenieros han encontrado formas de mejorar los rendimientos de sus máquinas para extraer de ellas la mayor cantidad posible de energía. Incluso los actuales atletas se entrenan y se alimentan para optimizar sus marcas, tratando sus cuerpos básicamente como si fueran máquinas mecánicas.

En este capítulo, se define la capacidad calorífica y se estudia que el calentamiento de un sistema puede causar un cambio en su temperatura o un cambio de fase (de sólido a líquido, por ejemplo). A continuación, se estudia la relación que existe entre la ley de conservación de la energía para estos sistemas y se formulá esta relación como primer principio de la termodinámica. Por último, veremos que la capacidad calorífica de un sistema está relacionada con su estructura molecular.

18.1 CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

El calor es la energía que se transfiere de un objeto a otro debido a una diferencia de temperaturas. En el siglo XVII, Galileo, Newton y otros científicos apoyaban la teoría de los atomistas griegos, los cuales consideraban el calor como una manifestación del movimiento molecular. En el siglo siguiente, se descubrieron métodos para realizar medidas cuantitativas de la cantidad de calor que entra o sale de un cuerpo y se observó que, cuando dos cuerpos se hallan en contacto térmico, la cantidad de calor que sale de un cuerpo es igual a la cantidad de calor que entra en el otro. Este descubrimiento condujo al desarrollo de una teoría en la que se consideraba el calor como una sustancia material fluida, invisible y sin peso que se conservaba; esta sustancia, que se llamó "calórico", no podía ser creada ni destruida, pero sí transferida de un cuerpo a otro.



Lingotes de acero dentro de un horno en forma de túnel de dos tubos gemelos. Los tres lingotes de acero al carbono de 53 cm de diámetro que se ven aquí, se han estado calentando durante 7 horas, aproximadamente, hasta alcanzar los 1340 °C. Cada lingote de 3200 kg está situado sobre un carrito que lo va transportando a lo largo del horno de 81 m de largo, dividido en doce zonas de calentamiento separadas de forma que se haga aumentar gradualmente la temperatura del lingote para prevenir la formación de grietas. Los lingotes, que brillan con un color blanco amarillento, salen del horno en condiciones de ser laminados y transformados en tubos grandes y de paredes gruesas. *(Phoenix Pipe & Tube/ Lana Berkovich.)*

La teoría del calórico prevaleció hasta el siglo XIX, cuando se observó que el rozamiento entre los cuerpos podía generar una cantidad ilimitada de calor, en contra de la idea del calórico como sustancia presente en una cantidad fija. La teoría moderna del calor no surgió hasta el decenio 1840-50, cuando James Joule (1818-1889) demostró que la ganancia o pérdida de una cantidad determinada de calor venía acompañada de la desaparición o aparición de una cantidad equivalente de energía mecánica. La energía térmica, por lo tanto, no se conserva por sí sola. El calor es una forma de energía interna y es la energía la magnitud que se conserva.

Cuando un objeto caliente está en contacto con uno más frío, la energía que se transfiere del objeto caliente al frío debido a la diferencia de temperaturas entre los dos objetos se denomina **calor**. La energía no se identifica ya como calor una vez que ha sido transferida al objeto más frío. La **energía interna** de un objeto es su energía total en el sistema de referencia del centro de masas del objeto. En este libro, Q es el símbolo que designa el calor y E_{int} es el símbolo para la energía interna.

Cuando se transfiere energía a una sustancia calentándola, la temperatura de la sustancia normalmente se incrementa.* La cantidad de calor Q necesaria para elevar la temperatura de un sistema es proporcional a la variación de temperatura y a la masa de la sustancia:

$$Q = \Delta E_{int} = C\,\Delta T = mc\,\Delta T \qquad 18.1$$

DEFINICIÓN: CAPACIDAD CALORÍFICA

* Una excepción tiene lugar durante los cambios de fase, por ejemplo, cuando el agua se congela o evapora. Los cambios de fase se tratan en la sección 18.2.

donde C es la **capacidad calorífica** de la sustancia, que se define como la cantidad de energía transferida por calentamiento necesaria para aumentar un grado la temperatura de la sustancia. El **calor específico** c es la capacidad calorífica por unidad de masa:

$$c = \frac{C}{m} \qquad 18.2$$

DEFINICIÓN: CALOR ESPECÍFICO

> **!** El término *capacidad calorífica* no quiere decir que un cuerpo contiene una cierta cantidad de calor.

El término *calor específico* es una expresión corta de capacidad calorífica específica. La unidad histórica de la energía calorífica, la **caloría**, se definió originalmente como la cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius.* Como ahora sabemos que el calor es simplemente un modo de transferir energía, no necesitamos ninguna unidad especial para su medida. La caloría se define ahora en función de la unidad de la energía del SI, el joule:

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J} \qquad 18.3$$

La unidad de uso cotidiano del sistema técnico inglés es la **Btu** (*British thermal unit*, unidad británica de calor), que se definió como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua en un grado Fahrenheit. Esta unidad se relaciona con la caloría y el joule mediante las expresiones

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1{,}054 \text{ kJ} \qquad 18.4$$

Según la definición original de la caloría, el calor específico del agua (en estado líquido) es†

$$c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/(g·K)} = 1 \text{ kcal/(kg·K)} = 4{,}184 \text{ kJ/(kg·K)} \qquad 18.5a$$

Análogamente, a partir de la definición de la Btu, el calor específico del agua en las unidades del sistema técnico inglés es

$$c_{\text{agua}} = 1 \text{ Btu/(lb·°F)} \qquad 18.5b$$

La capacidad calorífica por mol se denomina **calor específico molar**, c',

$$c' = \frac{C}{n}$$

donde n es el número de moles. Como $C = mc$, el calor específico molar c' y el calor específico c están relacionados de la forma siguiente

$$c' = \frac{C}{n} = \frac{mc}{n} = Mc \qquad 18.6$$

CALOR ESPECÍFICO MOLAR

donde $M = m/n$ es la masa molar. La tabla 18.1 indica los calores específicos y los calores molares de algunos sólidos y líquidos. Obsérvese que los calores molares de todos los metales son aproximadamente iguales. El significado de este hecho será analizado en la sección 18.7.

Tabla 18.1 Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos

Sustancia	c, kJ/kg·K	c, kcal/kg·K o Btu/lb·°F	c', J/mol·K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2

Los líquidos aparecen en rojo y el gas en azul.

* La kilocaloría es, por lo tanto, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 kg de agua en un grado Celsius. La "caloría" utilizada en la medida del equivalente de energía de los alimentos es realmente la kilocaloría.

† Medidas cuidadosas demuestran que el calor específico del agua varía, aproximadamente, en un 1% en todo el rango de temperaturas de 0° a 100 °C. Normalmente, despreciaremos esta pequeña variación.

Ejemplo 18.1 Incrementando la temperatura

Un joyero está diseñando amuletos de oro. Para hacer estas piezas debe fundir el oro para llenar los moldes. ¿Cuánto calor se necesita para aumentar la temperatura de 3 kg de oro desde 22 °C (temperatura ambiente) hasta 1063 °C, el punto de fusión del oro?

PLANTEAMIENTO La cantidad de calor Q necesaria para elevar la temperatura de la sustancia (oro) es proporcional a la variación de temperatura y a la masa de la sustancia.

SOLUCIÓN

1. El calor necesario viene dado por la ecuación 18.1, con $c = 0{,}126\ \text{kJ/(kg} \cdot \text{K)}$ a partir de la tabla 18.1:

$$Q = mc\,\Delta T = (3{,}00\ \text{kg})(0{,}126\ \text{kJ/(kg} \cdot \text{K)})(1041\ \text{K}) = \boxed{393\ \text{kJ}}$$

COMPROBACIÓN El problema busca una cantidad de energía y la respuesta viene dada en joules, que son unidades de energía.

OBSERVACIÓN Obsérvese que utilizamos $\Delta T = 1063\ °\text{C} - 22\ °\text{C} = 1041\ °\text{C} = 1041\ \text{K}$.

PROBLEMA PRÁCTICO 18.1 Un bloque de aluminio de 2 kg está inicialmente a 10 °C. Si se suministran 36 kJ de energía al bloque, ¿cuál es su temperatura final?

Podemos ver en la tabla 18.1 que el calor específico del agua es considerablemente mayor que el de las demás sustancias. Debido a esta capacidad térmica tan grande, el agua es un material excelente para almacenar energía térmica, por ejemplo en una central térmica solar, y también es un excelente refrigerante, por ejemplo en un motor de automóvil. (El refrigerante usado en motores de automóvil es una mezcla de agua y etilenglicol.)



Una gran masa de agua, como un lago o un océano, tiende a moderar las variaciones de temperatura del aire de sus cercanías porque puede absorber o desprender grandes cantidades de energía térmica experimentando sólo cambios de temperatura pequeños. *(From Frank Press and Raymond Siever,* Understanding Earth, *3rd ed., W. H. Freeman and Company, 2001.)*

CALORIMETRÍA

El calor específico de un cuerpo se puede medir calentándolo primero hasta una cierta temperatura, por ejemplo, el punto de ebullición del agua, situándolo a continuación en un baño de agua, de masa y temperatura conocidas, y midiendo, por último, la temperatura final de equilibrio entre el cuerpo y el baño. Si el sistema en su totalidad está aislado térmicamente de su entorno (aislando, por ejemplo, el recipiente), el calor que sale del cuerpo tiene que ser igual al calor que entra en el agua y en el recipiente. Este procedimiento recibe el nombre de **calorimetría** y el recipiente aislado que contiene el agua, **calorímetro.**

Sea m la masa del cuerpo u objeto, c su calor específico y T_{io} su temperatura inicial. Si T_f es la temperatura final del cuerpo dentro de su baño de agua, el calor que sale del cuerpo vale

$$Q_{sale} = mc(T_{io} - T_f)$$

Análogamente, si T_{ia} es la temperatura inicial del agua y su recipiente, y T_f su temperatura final, el calor absorbido por el agua y el recipiente es

$$Q_{entra} = m_a c_a (T_f - T_{ia}) - m_c c_c (T_f - T_{ia})$$

donde m_a y $c_a = 4{,}18\ \text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ son la masa y el calor específico del agua, y m_c y c_c son la masa y el calor específico del recipiente. (Obsérvese que en estas ecuaciones hemos escogido las diferencias de temperaturas de forma que tanto el calor cedido

como el recibido sean cantidades positivas.) Igualando estas cantidades de calor, puede obtenerse el calor específico c del objeto:

$$Q_{\text{sale}} = Q_{\text{entra}} \Rightarrow mc(T_{\text{io}} - T_{\text{f}}) = m_{\text{a}}c_{\text{a}}(T_{\text{f}} - T_{\text{ia}}) + m_{\text{c}}c_{\text{c}}(T_{\text{f}} - T_{\text{ia}}) \qquad 18.7$$

Como en la ecuación 18.7 sólo aparecen diferencias de temperaturas y como los grados Celsius y los Kelvin tienen el mismo tamaño, pueden medirse todas las temperaturas bien en la escala Celsius o en la Kelvin sin que se vea afectado el resultado.

Ejemplo 18.2 Medida del calor específico

Para medir el calor específico del plomo, se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100 °C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3 °C. Si la temperatura final del sistema es 20,0 °C, ¿cuál es el calor específico del plomo? [El calor específico del aluminio del calorímetro es 0,900 kJ(kg · K).]

PLANTEAMIENTO Igualamos el calor cedido por el plomo con el calor absorbido por el agua y el recipiente, y despejamos el calor específico del plomo c_{Pb}.

SOLUCIÓN

1. Expresar el calor cedido por el plomo en función de su calor específico:

$$Q_{\text{Pb}} = m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}|\Delta T_{\text{Pb}}|$$

2. Determinar el calor absorbido por el agua:

$$Q_{\text{a}} = m_{\text{a}}c_{\text{a}}\,\Delta T_{\text{a}}$$

3. Determinar el calor absorbido por el calorímetro:

$$Q_{\text{c}} = m_{\text{c}}c_{\text{c}}\,\Delta T_{\text{c}}$$

4. Igualar el calor cedido por el plomo con el calor absorbido por el agua y el calorímetro:

$$Q_{\text{sale}} = Q_{\text{entra}} \Rightarrow Q_{\text{Pb}} = Q_{\text{a}} + Q_{\text{c}}$$

$$m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}|\Delta T_{\text{Pb}}| = m_{\text{a}}c_{\text{a}}\,\Delta T_{\text{a}} + m_{\text{c}}c_{\text{c}}\,\Delta T_{\text{c}}$$

donde $\Delta T_{\text{c}} = \Delta T_{\text{w}} = 2{,}7\ \text{K}$ y $|\Delta T_{\text{Pb}}| = 80{,}0\ \text{K}$

5. Despejar c_{Pb}:

$$c_{\text{Pb}} = \frac{(m_{\text{w}}c_{\text{w}} + m_{\text{c}}c_{\text{c}})\,\Delta T_{\text{w}}}{m_{\text{Pb}}|\Delta T_{\text{Pb}}|}$$

$$= \frac{[(0{,}50\ \text{kg})(4{,}18\ \text{kJ/(kg}\cdot\text{K)}) + (0{,}20\ \text{kg})(0{,}90\ \text{kJ/(kg}\cdot\text{K)})](2{,}7\ \text{K})}{(0{,}600\ \text{kg})(80{,}0\ \text{K})}$$

$$= 0{,}128\ \text{kJ/(kg}\cdot\text{K)} = \boxed{0{,}13\ \text{kJ/(kg}\cdot\text{K)}}$$

COMPROBACIÓN Como se esperaba, el calor específico del plomo es considerablemente menor que el del agua. [El calor específico del agua líquida es 4,18 kJ / (kg · K).]

OBSERVACIÓN El resultado del paso 5 se expresa con dos cifras porque el cambio de la temperatura del agua se conoce con sólo dos cifras.

PROBLEMA PRÁCTICO 18.2 Una casa solar contiene 105 kg de hormigón (calor específico = 1 kJ / (kg · K). ¿Cuánto calor libera el hormigón cuando se enfría desde 25 °C hasta 20 °C?

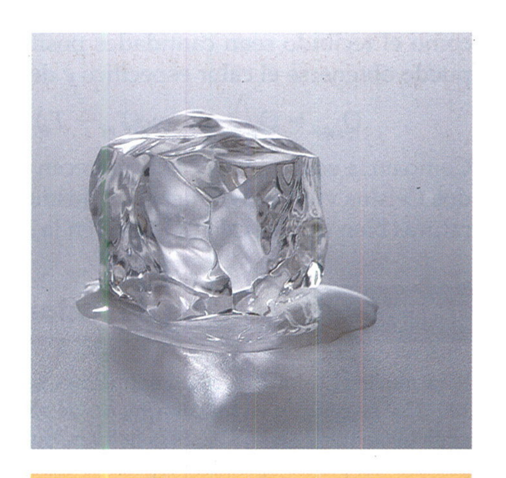
(Edward Kinsman/ Photo Researchers, Inc.)

18.2 CAMBIO DE FASE Y CALOR LATENTE

Si se absorbe calor por hielo a 0 °C, la temperatura del hielo no se modifica. En cambio, el hielo se funde. La fusión es un ejemplo de **cambio de fase**. Las formas más corrientes de cambios de fase incluyen la solidificación (líquido a sólido), la fusión (sólido a líquido), la vaporización (líquido a vapor o gas), la condensación (gas o vapor a líquido) y la sublimación (sólido directamente a gas, como ocurre con el dióxido de carbono sólido o hielo seco que se transforma en vapor). Existen otros tipos de cambios de fase, como el cambio que experimenta un sólido de una

forma cristalina a otra distinta. Así, el carbono en forma de grafito a grandes presiones se convierte en diamante.

El hecho de que la temperatura permanezca constante durante un cambio de fase puede entenderse en función de la teoría molecular. Las moléculas de un líquido están muy próximas unas de otras y ejercen fuerzas atractivas entre sí, mientras que las moléculas de un gas están muy separadas. Convertir una sustancia de líquido a vapor requiere la energía necesaria para vencer la atracción intermolecular del líquido. Consideremos una olla de agua colocada sobre la llama de un hornillo. Al principio, a medida que el agua se calienta, el movimiento de sus moléculas aumenta y la temperatura sube. Cuando la temperatura alcanza el punto de ebullición, las moléculas no pueden ya aumentar su energía cinética y permanecen en el líquido. Cuando el agua líquida se vaporiza, el calor añadido se emplea en vencer las fuerzas atractivas entre las moléculas, que se separan cada vez más en la fase gaseosa. La energía suministrada al líquido para vaporizarlo incrementa de este modo la energía potencial de las moléculas, pero no su energía cinética. Como la temperatura es una medida de la energía cinética media de traslación de las moléculas, la temperatura permanece constante durante el cambio de fase.



Aunque la fusión indica que el hielo ha experimentado un cambio de fase, la temperatura del hielo no varía. *(From Donald Wink, Sharon Gislason, and Sheila McNicholas,* The Practice of Chemistry, *W. H. Freeman and Company, 2002.)*

En una sustancia pura, un cambio de fase a una presión dada tiene lugar sólo a una temperatura determinada. Por ejemplo, el agua pura a una presión de 1 atm pasa de sólido a líquido a 0 °C (el punto de fusión normal del agua) y de líquido a gas a 100 °C (el punto de ebullición normal del agua).

El calor necesario para fundir una sustancia de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia:

$$Q_f = mL_f \qquad 18.8$$

donde L_f se denomina **calor latente de fusión** de la sustancia. A una presión de 1 atm, el calor latente de fusión del agua es 333,5 kJ/kg = 79 kcal/kg. Cuando el cambio de fase corresponde al paso de líquido a gas, el calor requerido es

$$Q_v = mL_v \qquad 18.9$$

donde L_v es el **calor latente de vaporización**. En el caso del agua a una presión de 1 atm, el calor latente de vaporización es 2,26 MJ/kg = 540 kcal/kg. En la tabla 18.2, se indican los puntos normales de fusión y ebullición, y los calores latentes de fusión y de vaporización a 1 atm para diversas sustancias.

Tabla 18.2 **Punto de fusión normal (PF), calor latente de fusión (L_f), punto de ebullición normal (PE), y calor latente de vaporización L_v para varias sustancias a 1 atm**

Sustancia	PF, K	L_f, kJ/kg	PE, K	L_v, kJ/kg
Agua (líquida)	273,15	333,5	373,15	2257
Alcohol etílico	159	109	351	879
Azufre	388	38,5	717,75	287
Bromo	266	67,4	332	369
Cobre	1356	205	2839	4726
Dióxido de carbono	—	—	194,6*	573*
Helio	—	—	4,2	21
Mercurio	234	11,3	630	296
Nitrógeno	63	25,7	77,35	199
Oro	1336	62,8	3081	1701
Oxígeno	54,4	13,8	90,2	213
Plata	1234	105	2436	2323
Plomo	600	24,7	2023	858
Zinc	692	102	1184	1768

* Estos valores corresponden a la sublimación. El dióxido de carbono no tiene fase líquida a 1 atm.

Ejemplo 18.3 Transformación de hielo en vapor

¿Cuánto calor es necesario suministrar para transformar 1,5 kg de hielo a −20 °C y 1 atm en vapor?

PLANTEAMIENTO El calor necesario consta de cuatro partes: Q_1, calor necesario para elevar la temperatura del hielo de −20 a 0 °C; Q_2, calor necesario para fundir el hielo; Q_3, calor necesario para elevar la temperatura del agua de 0 a 100 °C; y Q_4, calor necesario para vaporizar el agua. Al calcular Q_1 y Q_3, admitiremos que los calores específicos son constantes, con los valores 2,05 kJ/kg · K para el hielo y 4,18 kJ/kg · K para el agua.

SOLUCIÓN

1. Utilizar $Q_1 = mc\,\Delta T$ para hallar el calor necesario para elevar la temperatura del hielo a 0 °C:

$$Q_1 = mc\,\Delta T = (1{,}5\ \text{kg})(2{,}05\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K})(20\ \text{K}) = 61{,}5\ \text{kJ} = 0{,}0615\ \text{MJ}$$

2. Usar L_f de la tabla 18.2 para hallar el calor Q_2 necesario para fundir el hielo.:

$$Q_2 = mL_f = (1{,}5\ \text{kg})(333{,}5\ \text{kJ/kg}) = 500\ \text{kJ} = 0{,}500\ \text{MJ}$$

3. Determinar el calor Q_3 necesario para elevar la temperatura del agua de 0° a 100 °C:

$$Q_3 = mc\,\Delta T = (1{,}5\ \text{kg})(4{,}18\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K})(100\ \text{K}) = 627\ \text{kJ} = 0{,}627\ \text{MJ}$$

$$Q_3 = 627\ \text{kJ} = 0{,}627\ \text{MJ}$$

4. Usar L_v de la tabla 18.2 para hallar el calor Q_4 necesario para vaporizar el agua:

$$Q_4 = mL_v = (1{,}5\ \text{kg})(2{,}26\ \text{MJ/kg}) = 3{,}39\ \text{MJ}$$

5. Sumar todos estos resultados para obtener el calor total Q:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \boxed{4{,}6\ \text{MJ}}$$

COMPROBACIÓN Se puede observar que se necesita mucho menos tiempo para llevar una tetera llena de agua a su punto de ebullición que el que necesitaría para alcanzar ese punto una tetera seca. Esta observación concuerda con el hecho de que el resultado del paso 3 es menor que el 20% del resultado del paso 4.

OBSERVACIÓN La mayor parte del calor suministrado se ha invertido en vaporizar el agua y la cantidad necesaria para fundir el hielo fue casi tanta como la necesaria para elevar la temperatura del agua 100 °C. En la figura 18.1 puede verse el gráfico de la temperatura en función del tiempo en el caso de que el calor se adicione a un ritmo constante de 1 kJ/s. Obsérvese que se tarda mucho más en vaporizar el agua que en fundir el hielo o en elevar la temperatura del agua. Cuando toda el agua se ha vaporizado, la temperatura aumentará de nuevo conforme se vaya adicionando calor.

PROBLEMA PRÁCTICO 18.3 Un trozo de plomo de 830 g se calienta hasta su punto de fusión de 600 K. ¿Cuánta energía calorífica adicional debe añadirse para fundir completamente todo el plomo?

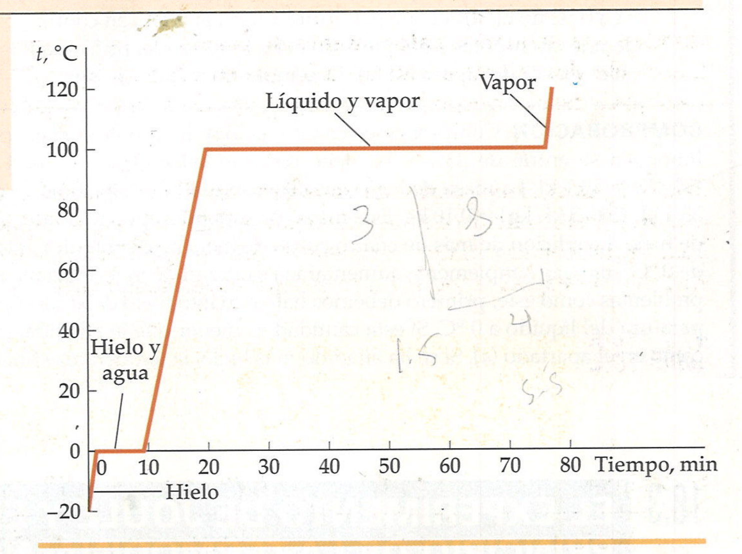


FIGURA 18.1 Una muestra de 1,5 kg de agua se calienta desde −20 °C hasta 120 °C a una tasa constante de 60 kJ/min.

Ejemplo 18.4 Una bebida fresca

Póngalo en su contexto

Una jarra de limonada de 2 litros ha permanecido todo el día sobre una mesa de picnic a 33 °C. En un vaso de poliestireno echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a 0 °C). (*a*) Suponiendo que no hay pérdidas de calor a través de las paredes del vaso, ¿cuál será la temperatura final de la limonada? (*b*) ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo en lugar de dos?

PLANTEAMIENTO Establecemos que el calor perdido por la limonada es igual al calor ganado por los cubos de hielo. Llamemos T_f a la temperatura final de la limonada y el agua. Se supone que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Expresar el calor perdido por la limonada en función de la temperatura final, T_f:

$$Q_{per} = m_L c|\Delta T| = m_L c(T_{Lh} - T_f)$$

2. Expresar el calor ganado por los cubos de hielo y el agua resultante en función de la temperatura final:

$$Q_{gan} = m_{hielo}L_f + m_{hielo}c\,\Delta T_a = m_{hielo}L_f + m_{hielo}c(T_f - T_{ah})$$

3. Igualar el calor perdido con el calor ganado y despejar T_f:

$$Q_{per} = Q_{gan}$$

$$m_L c(T_{Lh} - T_f) = m_{hielo}L_f + m_{hielo}c(T_f - T_{ah})$$

$$\text{de modo que } T_f = \frac{(m_{hielo}T_{ah} + m_L T_{Lh})c - m_{hielo}L_f}{(m_L + m_{hielo})c}$$

$$= \frac{(0{,}050 \times 273{,}15 + 0{,}24 \times 306{,}15)4{,}18 - 0{,}050 \times 333{,}5}{0{,}29 \times 4{,}18}$$

$$= 286{,}7\text{ K} = \boxed{14\text{ °C}}$$

(*b*) 1. En el caso de los 6 cubos de hielo, $m_{hielo} = 0{,}15$ kg. Determinar la temperatura final como en el paso 3 del apartado (*a*):

$$T_f = \frac{(m_{hielo}T_{ah} + m_L T_{Lh})c - m_{hielo}L_f}{(m_L + m_{hielo})c}$$

$$= \frac{(0{,}150 \times 273{,}15 + 0{,}24 \times 306{,}15)4{,}18 - 0{,}150 \times 333{,}5}{0{,}39 \times 4{,}18}$$

$$= 262{,}8\text{ K} = -10{,}4\text{ °C}$$

2. ¡Este resultado no puede ser correcto! Sabemos que si añadimos hielo a 0 °C a la limonada a 33 °C, la temperatura final de la mezcla no puede ser −10 °C. ¿Dónde está el error? El calor cedido por la limonada cuando se enfría de 33 a 0 °C no es suficiente para fundir todo el hielo, en contra de nuestra hipótesis de que todo el hielo se funde, utilizada en el paso 2 del apartado (*a*). La temperatura final es, pues,

$$= \boxed{0\text{ °C}}$$

COMPROBACIÓN Comprobemos cuánto hielo se ha fundido en el apartado (*b*). Para que la limonada se enfríe de 33 a 0 °C debe ceder el calor Q_{cedido} = (0,24 kg) (4,18 kJ/kg · °C) (33 °C) = 33,1 kJ. La masa de hielo que esta cantidad de calor fundirá es $m_{hielo} = Q_{cedido}/L_f$ = 33,1 kJ/(333,5 kJ/kg) = 0,10 kg. Esta masa corresponde, aproximadamente, a la de cuatro cubos de hielo. La adición de más de cuatro cubos de hielo no disminuirá la temperatura por debajo de 0 °C, sino que simplemente aumentará la cantidad de hielo en la mezcla hielo-limonada. En problemas como este, primero debemos hallar cuánto hielo debe fundirse para reducir la temperatura del líquido a 0 °C. Si esta cantidad es menor que la añadida, entonces procederemos como en el apartado (*a*). Si se ha añadido más hielo, la temperatura final será 0 °C.

18.3 EL EXPERIMENTO DE JOULE Y EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La temperatura de un sistema puede elevarse dándole calor, pero también puede conseguirse realizando trabajo sobre él. La figura 18.2 es un diagrama del aparato utilizado por Joule en su famoso experimento para determinar el trabajo necesario para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C. En este caso, el sistema consiste en un recipiente aislado térmicamente que contiene 1 g de agua. El aparato de Joule convierte la energía potencial de las pesas que caen en trabajo realizado sobre el agua por medio de unas paletas adosadas, como se muestra en la figura. Joule observó que la temperatura de 1 libra de agua de su muestra se elevaba en 1 °F cuando la máquina funcionaba con la caída de 772 libras de peso desde la altura de un pie. En unidades modernas esto equivale a decir que es necesario el trabajo de 4,184 J (unidad de energía adoptada por la comunidad científica en 1948) para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C. Este resultado según el cual 4,184 J de energía mecánica es equivalente a 1 cal de energía térmica se conoce con el nombre de **equivalente mecánico del calor**.

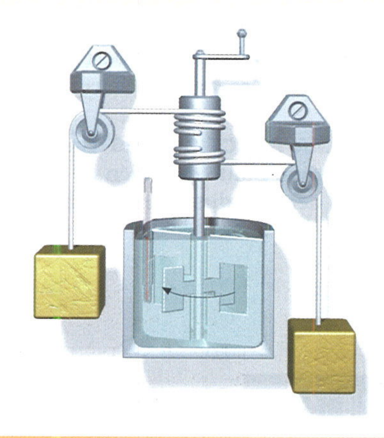


FIGURA 18.2 Diagrama esquemático del aparato utilizado por Joule. El agua se encuentra en un recipiente con paredes aislantes para evitar la transmisión de calor. Cuando las pesas caen a velocidad constante, hacen girar una rueda de paletas, que produce trabajo sobre el agua. Si el rozamiento es despreciable, este trabajo es igual a la pérdida de energía mecánica de las pesas, es decir, a la pérdida de su energía potencial.

Existen otras formas de realizar trabajo sobre este sistema. Por ejemplo, podríamos simplemente dejar caer el recipiente de agua aislado desde cierta altura h, de forma que se produzca un choque inelástico contra el suelo, o bien podríamos

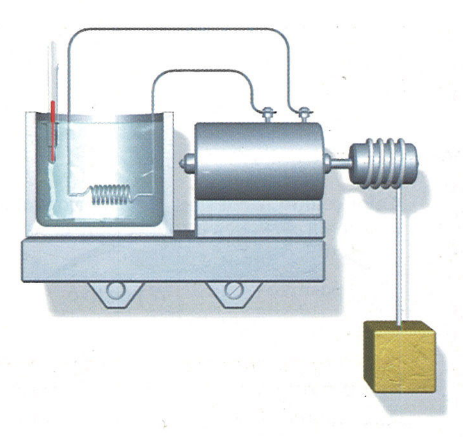


FIGURA 18.3 Otro método para realizar trabajo sobre un recipiente con agua térmicamente aislado. El generador, que está accionado por un peso que cae, realiza trabajo eléctrico sobre el sistema.



COMPROBACIÓN CONCEPTUAL 18.1

El experimento de Joule que establece la equivalencia mecánica del calor implica la conversión de energía mecánica en energía interna. Dar algunos ejemplos de la energía interna de un sistema que se convierte en energía mecánica.

aprovechar el trabajo mecánico para generar electricidad y utilizar luego la electricidad para calentar el agua (figura 18.3). En todos estos experimentos se necesita la misma cantidad de trabajo para producir un determinado cambio de temperatura en un sistema dado. Según la conservación de la energía, el trabajo realizado debe convertirse en un incremento de la energía interna del sistema.

Ejemplo 18.5 Calentar agua dejándola caer

(*a*) En las cataratas del Niágara, el agua cae 50 m. Si la disminución de la energía potencial gravitatoria del agua es igual al aumento de su energía interna, calcular el aumento de la temperatura del agua. (*b*) En las cataratas de Yosemite, el agua cae 740 m. Si la disminución de la energía potencial gravitatoria del agua es igual al aumento de su energía interna, calcular el aumento de la temperatura del agua. (Estos aumentos de temperatura no son de fácil observación porque cuando el agua cae su temperatura se ve afectada por diversos efectos. Por ejemplo, se enfría por evaporación y se calienta cuando el aire realiza trabajo sobre ella por interacción viscosa.)

PLANTEAMIENTO La energía cinética del agua justo antes de que choque contra el suelo es igual a su energía potencial original mgh. Durante el choque, esta energía se convierte en energía interna, la cual origina a su vez una elevación de temperatura dada por $mc\,\Delta T$.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Igualar la disminución de energía potencial y el aumento de energía interna:

$$mgh = mc\,\Delta T$$

2. Despejar la variación de temperatura:

$$\Delta T = \frac{gh}{c} = \frac{(9{,}81\ \text{N/kg})(50\ \text{m})}{4{,}184\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}} = 0{,}117\ \text{K} = \boxed{0{,}12\ \text{K}}$$

(*b*) Repetir el cálculo con $h = 740$ m:

$$\Delta T = \frac{gh}{c} = \frac{(9{,}81\ \text{N/kg})(740\ \text{m})}{4{,}184\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}} = 1{,}74\ \text{K} = \boxed{1{,}7\ \text{K}}$$

COMPROBACIÓN Las cataratas de Yosemite son 14,8 veces más altas que las del Niágara, de modo que la variación de energía potencial del agua de Yosemite es 14,8 veces mayor que la del agua del Niágara. Multiplicando 0,117 K por 14,8 se obtiene 1,73 K, que es un valor muy próximo al resultado dado en (*b*).

OBSERVACIÓN Estos cálculos ponen de manifiesto una de las dificultades que presenta el experimento de Joule, que no es otra que la gran cantidad de energía mecánica que se ha de disipar para producir una variación apreciable de la temperatura del agua.

Supongamos, a continuación, que realizamos el experimento de Joule, pero sustituyendo las paredes aislantes del recipiente por paredes conductoras. En este caso, se observa que el trabajo necesario para producir una variación dada de la temperatura del sistema depende de la cantidad de calor que se añade o se quita del sistema por conducción a través de las paredes. Sin embargo, si se suma el trabajo realizado sobre el sistema y el calor neto suministrado al mismo, el resultado

es siempre el mismo para una variación dada de la temperatura. Es decir, la suma del calor añadido al sistema más el trabajo realizado sobre él es igual a la variación de la energía interna del sistema. Este es el **primer principio de la termodinámica**, que es simplemente un enunciado de la conservación de la energía.

Es costumbre utilizar W para expresar el trabajo realizado sobre el sistema por el medio que le rodea y $-W$ para designar el trabajo realizado por el sistema sobre el medio. Por ejemplo, supongamos que el sistema es un gas encerrado en un cilindro por medio de un émbolo. Si el émbolo comprime el gas, el medio realiza un trabajo positivo sobre el gas, es decir, W es positivo. (Sin embargo, si el gas se expande contra el émbolo, es el gas el que realiza trabajo sobre el medio y el trabajo se considera negativo.) Asimismo, si se transfiere calor al sistema, Q es positivo y si se extrae del sistema, Q es negativo (figura 18.4). Utilizando este criterio de signos y tomando el símbolo E_{int} para la energía interna del sistema, el primer principio de la termodinámica se expresa:*

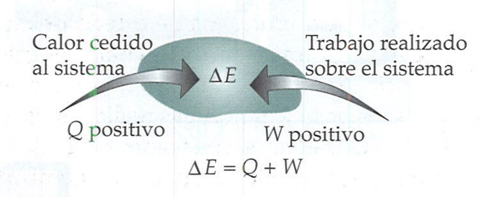


FIGURA 18.4 Convenio de signos para las magnitudes que intervienen en el primer principio de la termodinámica.

$$\Delta E_{int} = Q + W \qquad 18.10$$

La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema más el trabajo realizado sobre el sistema.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La ecuación 18.10 es equivalente al teorema trabajo-energía, $W_{ext} = \Delta E_{sist}$ del capítulo 7 (ecuación 7.9), excepto en que hemos añadido el término del calor Q, hemos cambiado la convención de signos para W y hemos llamado E_{int} a la energía del sistema.

Ejemplo 18.6 Remover el agua

Un sistema consiste en 3 kg de agua. Sobre él se realiza un trabajo de 25 kJ agitándolo con una rueda de paletas. Durante este tiempo, 15 kcal de calor se escapan del sistema debido a un deficiente aislamiento. ¿Cuál es la variación de la energía interna del sistema?

PLANTEAMIENTO Expresaremos todas las energías en joules y aplicaremos el primer principio de la termodinámica.

SOLUCIÓN

1. ΔE_{int} se deduce del primer principio de la termodinámica: $\Delta E_{int} = Q + W$
2. El calor se *extrae* del sistema; por tanto, el calor *añadido* es negativo: $Q = -15\text{ kcal} = -(15\text{ kcal})\left(\frac{4{,}18\text{ kJ}}{1\text{ kcal}}\right) = -62{,}7\text{ kJ}$
3. El trabajo realizado sobre el sistema es positivo: $W = +25\text{ kJ}$
4. Sustituir estas magnitudes y despejar ΔE_{int}: $\Delta E_{int} = Q + W = (-62{,}7\text{ kJ}) + (+25\text{ kJ}) = -37{,}7\text{ kJ} = \boxed{-38\text{ kJ}}$

COMPROBACIÓN La pérdida de calor es mayor que el trabajo ganado y, por lo tanto, la variación de energía interna es negativa.

Es importante comprender que la energía interna E_{int} es una función del estado del sistema, de la misma forma que lo son P, V y T. Consideremos un gas en cierto estado inicial (P_i, V_i). La temperatura T_i está determinada por la ecuación de estado. Por ejemplo, si el gas es ideal, $T_i = P_iV_i/nR$. La energía interna $E_{int\,i}$ también depende solamente del estado del gas, el cual está determinado por dos cualesquiera de las va-

* Otro símbolo usado con frecuencia para expresar la energía interna es U.

riables de estado, por ejemplo, P y V, P y T, o V y T. Si comprimimos el gas o le dejamos expandirse, si le añadimos o le extraemos calor, o si realizamos trabajo sobre él o es el gas el que realiza el trabajo, el gas se irá encontrando en una secuencia de estados; esto es, irá teniendo valores diferentes de las funciones de estado P, V, T y E_{int}.

Por otra parte, el calor neto Q que entra en el gas y el trabajo W realizado por el mismo, no son funciones de estado del sistema. Es decir, no hay funciones Q o W asociadas con un estado particular del gas. Podemos hacer que el gas pase por una secuencia de estados comenzando y terminando en el estado (P_i, V_i) y durante ese proceso es posible que el gas realice un trabajo positivo y absorba una cantidad igual de calor. O podemos conseguir a través de una secuencia diferente de estados que sobre el gas se realice un trabajo y al mismo tiempo el gas desprenda calor. El calor no es algo contenido en un sistema. Más bien es una medida de la energía que fluye de un sistema a otro a causa de una diferencia de temperatura. El trabajo es una medida de la energía que fluye de un sistema a otro porque el punto de contacto de una fuerza ejercida por un sistema sobre el otro sufre un desplazamiento con una componente que es paralela a la fuerza.

! Si luego se hace volver al gas a su estado inicial (P_i, V_i), la temperatura T y la energía interna E_{int} deben ser iguales a sus valores originales.

! Es correcto decir que ha aumentado la energía interna de un sistema, pero no es correcto decir que el trabajo de un sistema o el calor de un sistema han aumentado.

En el caso en que las cantidades de calor añadidas, el trabajo realizado y las variaciones de energía interna sean muy pequeñas, es costumbre escribir la ecuación 18.10 en la forma

$$dE_{int} = dQ + dW \qquad 18.11$$

En esta ecuación, dE_{int} es la diferencial de la función energía interna. Sin embargo, ni dQ ni dW son diferenciales de ninguna función. Simplemente, representan pequeñas cantidades de calor adicionado al sistema, o de trabajo realizado sobre él.

18.4 LA ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

La energía cinética de traslación K de las moléculas de un gas ideal está relacionada con la temperatura absoluta T por la ecuación 17.20:

$$K = \tfrac{3}{2}nRT$$

donde n es el número de moles del gas y R, la constante universal de los gases. Si se considera que esta energía de traslación constituye toda la energía interna del gas, $E_{int} = K$, y entonces

$$E_{int} = \tfrac{3}{2}nRT \qquad 18.12$$

En este caso, la energía interna dependerá sólo de la temperatura y no de su volumen o de su presión. Si las moléculas, además de la energía cinética de traslación, tienen otros tipos de energía, tales como la energía de rotación, la energía interna será mayor que la expresada por la ecuación 18.12. Sin embargo, de acuerdo con el teorema de equipartición (capítulo 17, sección 4), la energía media asociada con cualquier grado de libertad será $\frac{1}{2}RT$ por mol o ($\frac{1}{2}kT$ por molécula) de modo que de nuevo, la energía interna dependerá sólo de la temperatura y no del volumen ni de la presión.

Podemos imaginar que la energía interna de un gas *real* incluye otras formas de la energía que dependan de la presión y volumen del gas. Supóngase, por ejemplo, que entre las moléculas del gas que se encuentran próximas se ejercen fuerzas atractivas. Entonces se requiere trabajo para aumentar la separación entre las moléculas. Así pues, si se incrementa la distancia media entre las moléculas, también se verá incrementada la energía potencial asociada con la atracción molecular. Por lo tanto, la energía interna del gas dependerá ahora del volumen del gas además de depender de la temperatura.

Joule, utilizando un aparato semejante al que se muestra en la figura 18.5, realizó un interesante experimento para determinar si la energía interna de un gas depende de su volumen. Inicialmente, el compartimento de la izquierda de la figura 18.5 contiene un gas, mientras que se ha hecho el vacío en el compartimento de la derecha.

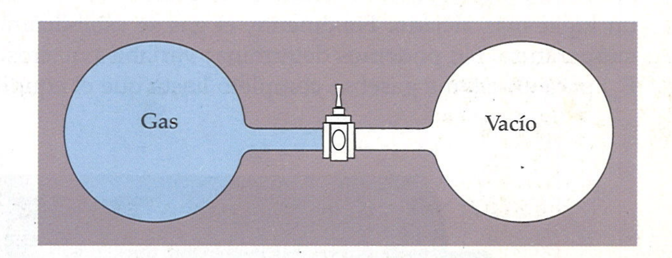


FIGURA 18.5 Expansión libre de un gas. Al abrir la llave de paso, el gas se expansiona rápidamente en la cámara donde se ha hecho el vacío. Como no se realiza trabajo y todo el sistema está térmicamente aislado, las energías internas inicial y final del gas son iguales.

Ambos están conectados por una llave de paso inicialmente cerrada. El sistema completo está térmicamente aislado del exterior usando paredes rígidas que no permiten el intercambio de calor ni la realización de ningún trabajo entre el sistema y el exterior. Cuando se abre la llave, el gas se expansiona bruscamente en su tendencia a ocupar la cámara vacía. Este proceso se denomina **expansión libre**. Finalmente, el gas alcanza el equilibrio térmico consigo mismo. Puesto que no se ha realizado ningún trabajo sobre el gas ni se le ha transferido ningún calor, la energía interna final del gas debe ser igual a su energía interna inicial. Si las moléculas del gas ejercen fuerzas atractivas entre sí, la energía potencial asociada con estas fuerzas aumentará al aumentar el volumen. Pero, como la energía se conserva, la energía cinética de traslación deberá disminuir, dando como resultado un descenso de la temperatura del gas.

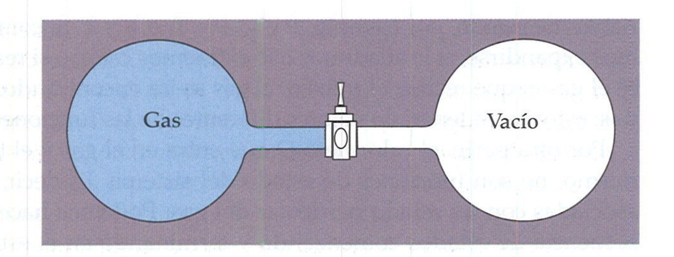


FIGURA 18.5 (*repetido*) Expansión libre de un gas. Al abrir la llave de paso, el gas se expansiona rápidamente en la cámara donde se ha hecho el vacío. Como no se realiza trabajo y todo el sistema está térmicamente aislado, las energías internas inicial y final del gas son iguales.

Cuando Joule realizó este experimento, se encontró con que la temperatura final era igual a la inicial. Otros experimentos confirmaron este resultado para gases a densidades bajas. Esto implica que en el caso de un gas a baja densidad (es decir, para un gas ideal), la temperatura depende únicamente de la energía interna o, como es más corriente decir, la energía interna depende únicamente de la temperatura. Sin embargo, cuando se realiza el experimento con una gran cantidad de gas inicialmente en el compartimento de la izquierda, de modo que la densidad sea alta, la temperatura después de la expansión es ligeramente menor que antes de la expansión. Esto indica que existe una pequeña atracción entre las moléculas de un gas real.

18.5 TRABAJO Y DIAGRAMA *PV* PARA UN GAS

En muchos tipos de máquinas, el trabajo se obtiene permitiendo que un gas se expansione contra un pistón o émbolo móvil. Por ejemplo, en una máquina de vapor, el agua se calienta en una caldera para producir vapor, que a continuación produce trabajo al expandirse y desplazar un émbolo. En un motor de automóvil, se provoca la ignición de una mezcla de vapor de gasolina y aire, originando su explosión. Las elevadas presiones y temperaturas resultantes hacen que el gas se expanda rápidamente empujando a un pistón y realizando trabajo. En esta sección, veremos cómo se puede describir matemáticamente el trabajo realizado por un gas que se expande.

PROCESOS CUASIESTÁTICOS

En la figura 18.6, se ve un gas ideal confinado en un recipiente provisto de un pistón que ajusta muy bien y que supondremos sin rozamiento. Cuando el pistón se mueve, el volumen del gas varía. La temperatura o la presión, o ambas a la vez, deberán variar también puesto que estas tres variables están relacionadas mediante la ecuación de estado $PV = nRT$. Si empujamos rápidamente hacia dentro el pistón para comprimir el gas, inicialmente la presión cerca del pistón será mayor que en un lugar más alejado. Finalmente, el gas se estabilizará en una nueva presión y temperatura. No podemos determinar variables macroscópicas, tales como T, P o E_{int} para el sistema gaseoso completo hasta que el equilibrio se restaure en el gas.

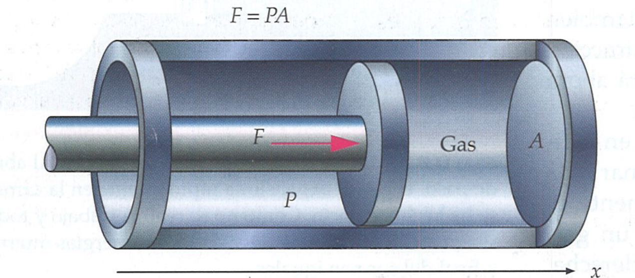


FIGURA 18.6 Gas confinado en un cilindro térmicamente aislado dotado de un pistón móvil. Cuando el pistón se desplaza una distancia dx, el volumen del gas varía en $dV = A\,dx$. El trabajo realizado por el gas es $PA\,dx = P\,dV$, siendo P la presión.

Sin embargo, si movemos lentamente el pistón en pequeños desplazamientos y permitimos que se reestablezca el equilibrio después de cada desplazamiento, podemos comprimir y dilatar el gas de forma que se aleje poco de su estado de equilibrio. En este tipo de proceso, denominado **proceso cuasiestático**, el gas pasa por una serie de estados de equilibrio. En la práctica, es posible aproximarse bastante bien a los procesos cuasiestáticos.

Comencemos con un gas a presión alta y dejémosle expandirse cuasiestáticamente. El módulo de la fuerza ejercida por el gas sobre el pistón es PA, donde A es el área del pistón y P es la presión del gas. Si el pistón se desplaza una distancia dx, el trabajo realizado por el gas sobre el pistón vale

$$dW_{\text{por el gas}} = F_x\,dx = PA\,dx = P\,dV \qquad 18.13$$

donde $dV = A\,dx$ es el incremento de volumen del gas. Durante la expansión, el pistón ejerce sobre el gas una fuerza de módulo PA, pero en sentido opuesto a la fuerza del gas sobre el pistón. Así, el trabajo realizado por el pistón sobre el gas es exactamente el realizado por el gas cambiado de signo:

$$dW_{\text{sobre el gas}} = -dW_{\text{por el gas}} = -P\,dV \qquad 18.14$$

Obsérvese que en una expansión, dV es positivo y el gas realiza trabajo sobre el pistón, de modo que $dW_{\text{sobre el gas}}$ es negativo, y para una compresión, dV es negativo y se realiza trabajo sobre el gas, siendo $dW_{\text{sobre el gas}}$ positivo.

El trabajo efectuado sobre el gas durante una expansión o compresión desde un volumen V_i hasta un volumen V_f es

$$W_{\text{sobre el gas}} = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV \qquad 18.15$$

TRABAJO REALIZADO SOBRE UN GAS

Para calcular este trabajo, se necesita saber cómo varía la presión durante la expansión o compresión. Las distintas posibilidades pueden ilustrarse fácilmente utilizando un diagrama *PV*.

DIAGRAMAS *PV*

Los estados de un gas pueden representarse en un diagrama de P en función de V. Dado que especificando ambos, P y V, especificamos el estado del gas, cada punto sobre el diagrama *PV* indica un estado particular del gas. La figura 18.7 muestra un diagrama *PV* con una línea horizontal que representa una serie de estados en que todos tienen el mismo valor de P. Esta recta representa una *compresión* a presión constante, proceso que recibe el nombre de **compresión isobara**. Para una variación de volumen ΔV (ΔV es negativo en una compresión), tenemos

$$W_{\text{sobre el gas}} = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -P\int_{V_i}^{V_f} dV = -P\,\Delta V = |P\,\Delta V|$$

que es igual al área sombreada bajo la línea recta de la figura. En general, para una compresión, el trabajo realizado por el gas es igual al área bajo la correspondiente curva de P en función de V. (Para una expansión, el trabajo realizado sobre el gas es igual al área bajo la curva de P en función de V, cambiada de signo.) Como las presiones suelen darse en atmósferas y los volúmenes se dan a veces en litros, es conveniente tener un factor de conversión entre atmósferas-litro y joules:

$$1\ \text{atm}\cdot\text{L} = (10^{-3}\ \text{m}^3)(101{,}325 \times 10^3\ \text{N/m}^2) \approx 101{,}3\ \text{J} \qquad 18.16$$

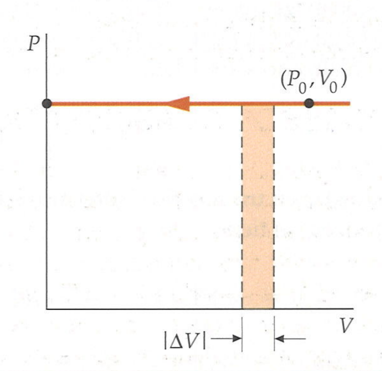


FIGURA 18.7 Cada punto de un diagrama *PV*, como el (P_0, V_0), representa un estado particular del gas. La recta horizontal representa estados con una presión constante P_0. El trabajo realizado sobre el gas cuando se comprime una cantidad $|\Delta V|$ está representado por la zona sombreada $P_0|\Delta V|$.

PROBLEMA PRÁCTICO 18.4

Si 5,00 L de un gas ideal a una presión de 2,00 atm se enfrían de forma que el gas se contrae hasta que su volumen es 3,00 L, ¿cuál es el trabajo realizado sobre el gas?

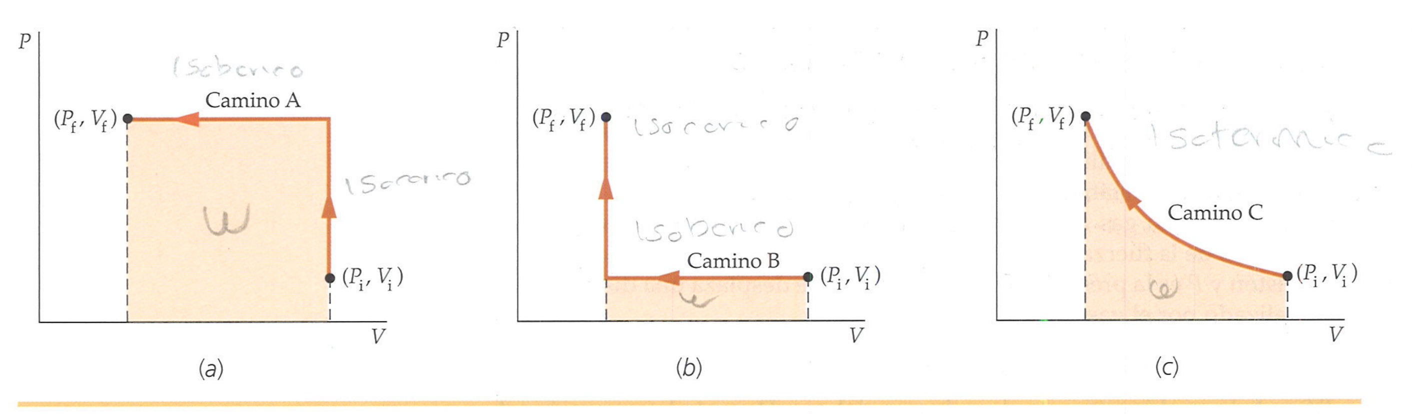


FIGURA 18.8 Tres caminos sobre un diagrama *PV* para conectar un estado inicial (P_i, V_i) y un estado final (P_f, V_f). El trabajo realizado a lo largo de cada trayecto está indicado por las zonas sombreadas.

En la figura 18.8, se ven tres posibles caminos o procesos sobre un diagrama *PV* para un gas que inicialmente está en el estado (P_i, V_i) y al final se encuentra en el estado (P_f, V_f). Suponemos que el gas es ideal y hemos escogido los estados inicial y final, de modo que tengan la misma temperatura, de forma que $P_iV_i = P_fV_f = nRT$. Como la energía interna depende sólo de la temperatura, las energías internas inicial y final también son iguales.

En la figura 18.8*a*, el gas se calienta a volumen constante* hasta que su presión es P_f y luego se enfría a presión constante hasta que su volumen es V_f. El trabajo realizado sobre el gas a lo largo del camino *A* es $P_i|V_f - V_i| = -P_i(V_f - V_i)$, para la parte horizontal del mismo, y es nulo en el trayecto a volumen constante.

$$P_f|V_f - V_i| = -P_f(V_f - V_i).$$

En la figura 18.8*b*, primero se enfría el gas a presión constante hasta que su volumen es V_f y después se calienta a volumen constante hasta que su presión vale P_f. El trabajo realizado a lo largo del camino B es $P_i|V_f - V_i| = -P_i(V_f - V_i)$, que es mucho menor que el obtenido a lo largo del camino A, como puede verse comparando las regiones sombreadas en las figuras 18.8*a* y *b*.

En la figura 18.8*c*, la trayectoria C representa una **compresión isoterma**, es decir, un proceso a temperatura constante. (Mantener constante la temperatura durante la compresión exige que se extraiga calor del gas a lo largo de ese proceso.) El trabajo realizado a lo largo de C puede calcularse teniendo en cuenta que $P = nRT/V$. De aquí que el trabajo realizado sobre el gas cuando se comprime isotérmicamente desde V_i hasta V_f sea

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}dV$$



***Véase el* Apéndice de matemáticas *para más información sobre* Logaritmos**

Dado que en un proceso isotermo, *T* es constante, podemos extraerla de la integral. Entonces, se tiene

$$W_{\text{isotermo}} = -nRT\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_f}{V_i} = nRT\ln\frac{V_i}{V_f} \qquad 18.17$$

TRABAJO REALIZADO SOBRE UN GAS EN UNA COMPRESIÓN ISOTERMA

Vemos que la cantidad de trabajo realizado sobre el gas es diferente en cada uno de los procesos que aparecen ilustrados en la figura 18.8. La variación de energía interna del gas depende de los estados inicial y final del gas, pero no depende del camino seguido. La variación de energía interna es igual al trabajo realizado sobre el gas más el calor suministrado al gas. De este modo, se puede ver que como el trabajo efectuado es diferente en cada proceso ilustrado, la cantidad de calor suministrado debe ser también diferente en cada proceso. Este análisis pone de manifiesto el hecho de que tanto el trabajo realizado como el calor transferido dependen solamente de cómo un sistema pasa de un estado a otro, pero la variación de energía interna del sistema no depende de cómo se ha llevado a cabo el proceso.

* Los procesos a volumen constante también se denominan *procesos isócoros o procesos isovolumétricos*.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Cálculo del trabajo realizado por un gas ideal obligado a experimentar un proceso cuasiestático

PLANTEAMIENTO El trabajo realizado por un gas es igual al producto de la presión por la variación de volumen, es decir, $dW = P\,dV$. De aquí se desprende que $W = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV$. El proceso dicta cómo resolver esta integral.

SOLUCIÓN

1. Si el volumen V es constante, entonces dV es cero y $W = 0$.
2. Si la presión P es constante, entonces $W = P\int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$.
3. Si la temperatura T es constante, entonces $P = nRT/V$ y

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}dV = nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_f}{V_i}$$

4. Si no se transfiere energía al gas o desde el gas en forma de calor, ver entonces la sección 18.9.

COMPROBACIÓN Si el volumen aumenta, entonces el trabajo W debe ser positivo, y viceversa.

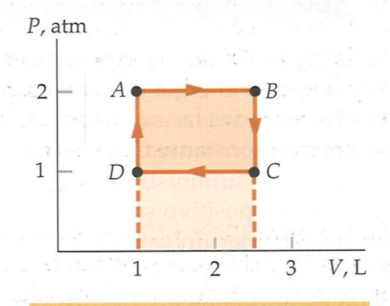


FIGURA 18.9

Ejemplo 18.7 Trabajo realizado sobre un gas ideal

Un gas ideal experimenta un proceso cíclico *A-B-C-D-A*, como indica la figura 18.9. El gas inicialmente tiene un volumen de 1 L y una presión de 2 atm, y se expansiona a presión constante hasta que su volumen es 2,5 L, después de lo cual se enfría a volumen constante hasta que su presión es 1 atm. Entonces se comprime a presión constante hasta que su volumen es de nuevo 1 L. Finalmente, se calienta a volumen constante hasta volver a su estado original. Determinar el trabajo total realizado sobre el gas y el calor total añadido durante el ciclo.

PLANTEAMIENTO Calcularemos el trabajo realizado en cada paso. Como $\Delta E_{int} = 0$ para cualquier ciclo completo, el primer principio de la termodinámica establece que la suma de la cantidad total de calor suministrado al gas y del trabajo total realizado sobre el gas sea igual a cero.

SOLUCIÓN

1. De *A* a *B*, el proceso es una expansión isobara (la presión es constante), de modo que el trabajo realizado sobre el gas es negativo. El trabajo realizado sobre el gas es igual al área sombreada bajo la recta *AB* de la figura 18.10*a* cambiada de signo:

$$W_{AB} = -P\,\Delta V = -P(V_B - V_A) = -(2{,}00\text{ atm})(2{,}50\text{ L} - 1{,}00\text{ L}) = -3{,}00\text{ atm}\cdot\text{L}$$

2. Convertir las unidades en joules:

$$W_{AB} = -3{,}00\text{ atm}\cdot\text{L} \times \frac{101{,}3\text{ J}}{1\text{ atm}\cdot\text{L}} = -304\text{ J}$$

3. De *B* a *C* (figura 18.10), el gas se enfría a volumen constante y el trabajo es cero:

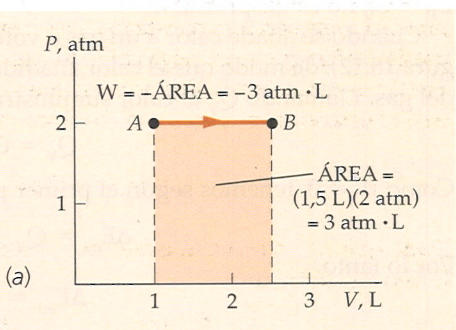
$$W_{BC} = 0$$

4. Como el gas experimenta una compresión isóbara de *C* a *D*, el trabajo realizado sobre él es positivo y viene dado por el área bajo la línea *CD*, mostrada en la figura 18.10*b*:

$$W_{CD} = -P\,\Delta V = -P(V_D - V_C) = -(1{,}00\text{ atm})(1{,}00\text{ L} - 2{,}50\text{ L}) = 1{,}50\text{ atm}\cdot\text{L} = 152\text{ J}$$

5. Dado que al volver a su estado original *A*, el gas se calienta a volumen constante (figura 18.10), no se realiza trabajo en este proceso:

$$W_{DA} = 0$$



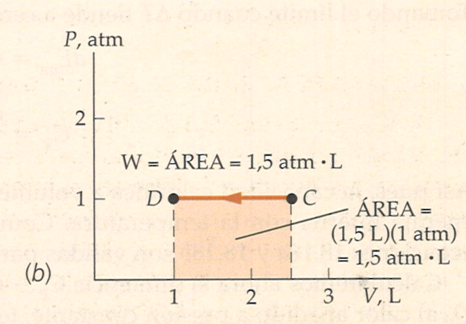


FIGURA 18.10 (*a*) El trabajo realizado sobre el gas durante la expansión de *A* a *B* es igual al área bajo la recta cambiada de signo. (*b*) El trabajo realizado sobre el gas durante la compresión de *C* a *D* es igual al área bajo la recta.

6. El trabajo total realizado por el gas es la suma de los trabajos realizados en cada uno de los pasos:
$$W_{total} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$
$$= (-304\text{ J}) + 0 + 152\text{ J} + 0 = \boxed{-152\text{ J}}$$

7. Dado que el gas vuelve a su estado inicial, el cambio total de energía interna es cero:
$$\Delta E_{int} = 0$$

8. La cantidad de calor transferida al gas se deduce del primer principio:
$$\Delta E_{int} = Q + W$$
de donde $Q = \Delta E_{int} - W = 0 - (-152\text{ J}) = \boxed{152\text{ J}}$

COMPROBACIÓN Para un proceso cíclico, la energía neta transferida al gas ha de ser cero, como es el caso de este ejemplo puesto que el trabajo realizado sobre el gas es −152 J y la cantidad de calor transferida al gas es +152 J.

OBSERVACIÓN El trabajo realizado por el gas es igual al realizado sobre el gas cambiado de signo, de modo que el trabajo total realizado por el gas durante el ciclo es +152 J. A lo largo del ciclo, el gas extrae 152 J del medio en forma de calor y suministra al medio 152 J en forma de trabajo. Este proceso deja al gas en su estado inicial. El trabajo total realizado por el gas viene representado por el área encerrada por el ciclo en la figura 18.9. Estos procesos cíclicos tienen importantes aplicaciones en las máquinas térmicas, como veremos en el capítulo 20.

18.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LOS GASES

La determinación de la capacidad calorífica de una sustancia proporciona información sobre su energía interna, que está relacionada con su estructura molecular. En el caso de todas las sustancias que se dilatan al calentarse, la capacidad calorífica a presión constante C_P es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante C_V. Si se suministra calor a presión constante, la sustancia se expande y efectúa trabajo positivo sobre el medio (figura 18.11). Por lo tanto, se necesita más calor para obtener un cambio de temperatura dado a presión constante que para obtener el mismo cambio de temperatura calentando a volumen constante. La expansión es normalmente despreciable en el caso de los sólidos y los líquidos, de modo que para ellos $C_P \approx C_V$. Sin embargo, cuando un gas se calienta a presión constante, se dilata fácilmente y realiza un trabajo importante, de modo que $C_P - C_V$ no es despreciable.

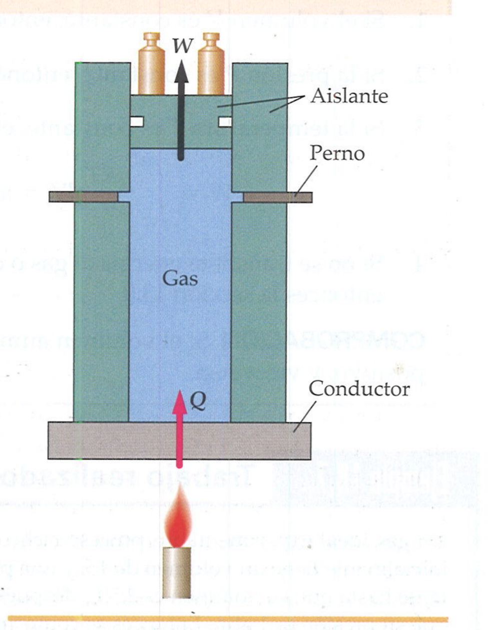


FIGURA 18.11 El calor se suministra a presión constante. El gas se expande y realiza trabajo positivo sobre el pistón.

Cuando se añade calor a un gas a volumen constante, éste no realiza trabajo (figura 18.12), de modo que el calor añadido es igual al incremento de energía interna del gas. Llamando Q_V al calor suministrado a volumen constante, se tiene

$$Q_V = C_V\,\Delta T$$

Como $W = 0$, tenemos según el primer principio de la termodinámica

$$\Delta E_{int} = Q_V + W = Q_V$$

Por lo tanto,

$$\Delta E_{int} = C_V\,\Delta T$$

Tomando el límite cuando ΔT tiende a cero, obtenemos

$$dE_{int} = C_V\,dT \qquad 18.18a$$

y

$$C_V = \frac{dE_{int}}{dT} \qquad 18.18b$$

Así pues, la capacidad calorífica a volumen constante es la tasa de variación de la energía interna con la temperatura. Como E_{int} y T son funciones de estado, las ecuaciones 18.18*a* y 18.18*b* son válidas para cualquier proceso.

Calcularemos ahora la diferencia $C_P - C_V$ para un gas ideal. Si designamos con Q_P al calor añadido a presión constante, tendremos a partir de la definición de C_P

$$Q_P = C_P\,\Delta T$$

Según el primer principio de la termodinámica

$$\Delta E_{int} = Q_P + W = Q_P - P\,\Delta V$$

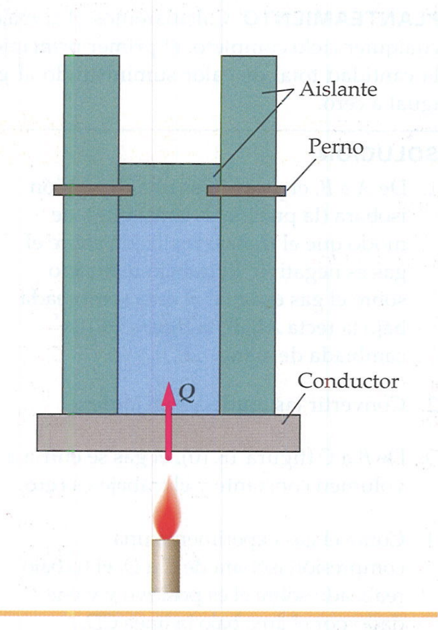


FIGURA 18.12 El calor se suministra a volumen constante, de modo que no se realiza trabajo y todo el calor se convierte en energía interna del gas. El pistón se mantiene en su posición mediante unos pernos.

Por consiguiente,

$$\Delta E_{int} = C_P \Delta T - P\,\Delta V \qquad \text{o} \qquad C_P\,\Delta T = \Delta E_{int} + P\,\Delta V$$

En el caso de cambios infinitesimales, esta expresión se reduce a

$$C_P\,dT = dE_{int} + P\,dV$$

Utilizando la ecuación 18.18*a* para dE_{int}, se obtiene

$$C_P\,dT = C_V\,dT + P\,dV \qquad 18.19$$

La presión, el volumen y la temperatura de un gas ideal están relacionados por

$$PV = nRT$$

Diferenciando ambos miembros de la ley de los gases ideales, se tiene

$$P\,dV + V\,dP = nR\,dT$$

Para un proceso a presión constante $dP = 0$, de donde

$$P\,dV = nR\,dT$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 18.19, se obtiene

$$C_P\,dT = C_V\,dT + nR\,dT = (C_V + nR)\,dT$$

Por lo tanto,

$$C_P = C_V + nR \qquad 18.20$$

que muestra que para un gas ideal, la capacidad calorífica a presión constante es mayor que a volumen constante en una cantidad nR.

En la tabla 18.3, se recogen las capacidades molares medidas c'_P y c'_V para varios gases. En ella se observa que la predicción para el gas ideal de que $c'_P - c'_V = R$, se cumple bastante bien para todos los gases. Obsérvese también que c'_V es aproximadamente $1{,}5R$ para todos los gases monoatómicos, $2{,}5R$ para todos los diatómicos y mayor que $2{,}5R$ para los gases cuyas moléculas son más complejas. Podemos comprender estos resultados considerando el modelo molecular de un gas estudiado en el capítulo 17. La energía cinética de traslación total de n moles de un gas es $K_{tras} = \frac{3}{2}nRT$ (ecuación 17.20). Así pues, si la energía interna de un gas está constituida únicamente por energía cinética de traslación, se tiene

$$E_{int} = \tfrac{3}{2}nRT \qquad 18.21$$

Tabla 18.3 Capacidades caloríficas molares (J/mol · K) de varios gases a 25 °C

Gas	c'_P	c'_V	c'_V/R	$c'_P - c'_V$	$(c'_P - c'_V)/R$
Monoatómico					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Diatómico					
N_2	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H_2	28,82	20,44	2,46	8,38	1,01
O_2	29,37	20,98	2,52	8,39	1,01
CO	29,04	20,74	2,49	8,30	1,00
Poliatómico					
CO_2	36,62	28,17	3,39	8,45	1,02
N_2O	36,90	28,39	3,41	8,51	1,02
H_2S	36,12	27,36	3,29	8,76	1,05

Entonces, las capacidades caloríficas son

$$C_V = \frac{dE_{int}}{dT} = \tfrac{3}{2}nR \qquad 18.22$$

C_V PARA UN GAS IDEAL MONOATÓMICO

y

$$C_P = C_V + nR = \tfrac{5}{2}nR \qquad 18.23$$

C_P PARA UN GAS IDEAL MONOATÓMICO

En el caso de los gases monoatómicos, se ha comprobado que los resultados experimentales recogidos en la tabla 18.3 concuerdan bien con estas predicciones, pero para los demás gases, las capacidades caloríficas son mayores que las predichas por las ecuaciones 18.22 y 18.23. La energía interna de un gas compuesto por moléculas diatómicas o aún más complicadas es evidentemente mayor que $\frac{3}{2}nRT$. La razón está en que estas moléculas pueden tener otros tipos de energía, como la de rotación o vibración, además de la energía cinética de traslación.

Ejemplo 18.8 Calentamiento, enfriamiento y compresión de un gas ideal

Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico con $c'_V = \frac{3}{2}RT$, ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura 18.13). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

1. El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
2. El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
3. El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.

(*a*) ¿Cuál es la temperatura en los puntos A, B y C? (*b*) Determinar W, Q y ΔE_{int} para cada proceso y para el ciclo completo.

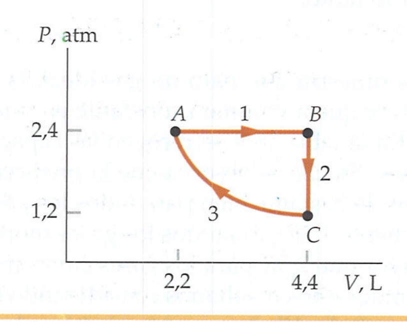


FIGURA 18.13 El trabajo total realizado sobre el gas durante un ciclo es el valor negativo del área $ABCA$. El trabajo total realizado por el gas durante un ciclo es el área $ABCA$.

PLANTEAMIENTO A partir de la ley de los gases ideales, se pueden determinar las temperaturas de todos los puntos A, B y C. El trabajo correspondiente a cada proceso puede determinarse a partir del área bajo la curva representativa. El calor intercambiado en cada proceso se obtiene de la capacidad calorífica dada y de las temperaturas inicial y final correspondientes. En el proceso 3, T es constante, de modo que $\Delta E_{int} = 0$ y el calor absorbido más el trabajo realizado sobre el gas es igual a cero.

SOLUCIÓN

(*a*) Determinar las temperaturas de los puntos A, B y C a partir de la ley de los gases ideales:

$$T_C = T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = \frac{(2,4\ \text{atm})(2,2\ \text{L})}{(0,32\ \text{mol})(0,08206\ \text{atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K}))} = 201\ \text{K} = \boxed{2,0 \times 10^2\ \text{K}}$$

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{P_A 2V_A}{nR} = 2\frac{P_A V_A}{nR} = 2T_A = 402\ \text{K} = \boxed{4,0 \times 10^2\ \text{K}}$$

(*b*) 1. En el proceso 1, utilizar $W_1 = -P_c\,\Delta V$ para calcular el trabajo y $C_P = \frac{5}{2}nR$ para calcular el calor Q_1. Después, usar W_1 y Q_1 para calcular $\Delta E_{int\,1}$:

$$W_1 = -P_A\,\Delta V = -P_A(V_B - V_A) = -(2,4\ \text{atm})(2,2\ \text{L})$$
$$= -5,28\ \text{atm}\cdot\text{L}\left(\frac{101,3\ \text{J}}{1\ \text{atm}\cdot\text{L}}\right) = -534,9\ \text{J} = \boxed{-0,53\ \text{kJ}}$$

$$Q_1 = C_P\,\Delta T = \tfrac{5}{2}nR\,\Delta T = \tfrac{5}{2}(0,32\ \text{mol})(8,314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))(201\ \text{K})$$
$$= 1337\ \text{J} = \boxed{1,3\ \text{kJ}}$$

$$\Delta E_{int\,1} = Q_1 + W_1 = 1337\ \text{J} - 534,9\ \text{J} = 802\ \text{J} = \boxed{0,80\ \text{kJ}}$$

2. En el proceso 2, usar $C_V = \frac{3}{2}nR$ y $T_C - T_B$ a partir del paso (*a*) para determinar Q_2. Después, dado que $W_2 = 0$, $\Delta E_{int\,2} = Q_2$:

$$W_2 = \boxed{0}$$

$$Q_2 = C_V\,\Delta T = \tfrac{3}{2}nR\,\Delta T = \tfrac{3}{2}(0,32\ \text{mol})[8,314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})](-201\ \text{K})$$
$$= -802\ \text{J} = \boxed{-0,80\ \text{kJ}}$$

$$\Delta E_{int\,2} = W_2 + Q_2 = 0 + (-802\ \text{J}) = \boxed{-0,80\ \text{kJ}}$$

3. Calcular W_3 a partir de $W = -nRT \ln (V_A/V_C)$ (ecuación 18.17) en la compresión isoterma. Entonces, como $\Delta E_{\text{int}\,3} = 0$, $Q_3 = -W_3$:

$$W_3 = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = (0{,}32 \text{ mol})[8{,}314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}](-201 \text{ K}) \ln 2{,}0$$
$$= 371 \text{ J} = \boxed{0{,}37 \text{ kJ}}$$
$$\Delta E_{\text{int}\,3} = \boxed{0}$$
$$Q_3 = \Delta E_{\text{int}\,3} - W_3 = -371 \text{ J} = \boxed{-0{,}37 \text{ kJ}}$$

4. Determinar el trabajo total W, el calor total Q y la variación total de energía interna ΔE_{int} sumando las magnitudes deducidas en los pasos 1, 2 y 3:

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 + W_3 = (-535 \text{ J}) + 0 + 371 \text{ J} = \boxed{-0{,}16 \text{ kJ}}$$
$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 1337 \text{ J} + (-802 \text{ J}) + (-371 \text{ J})$$
$$= \boxed{0{,}16 \text{ kJ}}$$
$$\Delta E_{\text{int total}} = \Delta E_{\text{int}\,1} + \Delta E_{\text{int}\,2} + \Delta E_{\text{int}\,3}$$
$$= 802 \text{ J} + (-802 \text{ J}) + 0 = \boxed{0{,}00 \text{ kJ}}$$

COMPROBACIÓN La variación total de energía interna es cero por tratarse de un proceso cíclico. El trabajo total realizado sobre el gas más el calor total absorbido por el gas es igual a cero.

OBSERVACIÓN El trabajo total realizado sobre el gas es igual al área bajo la curva *CA* menos el área bajo la recta *AB*, es decir, el área encerrada por las tres líneas de la figura 18.13 cambiada de signo.

CAPACIDADES CALORÍFICAS Y TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN

Según el teorema de equipartición formulado en la sección 4 del capítulo 17, la energía interna de n moles de un gas debería ser igual a $\frac{1}{2}nRT$ por cada grado de libertad de la molécula del gas. La capacidad calorífica a volumen constante de un gas sería $\frac{1}{2}nR$ multiplicado por el número de grados de libertad de la molécula. De acuerdo con la tabla 18.2, el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno y el monóxido de carbono tienen todos capacidades caloríficas molares a volumen constante de $\frac{5}{2}R$, aproximadamente. Por lo tanto, las moléculas de cada uno de estos gases tienen cinco grados de libertad. En torno al año 1880, Clausius especulaba que estos gases debían estar formados por moléculas diatómicas que pueden rotar alrededor de dos ejes, lo que les da dos grados de libertad adicionales (figura 18.14). Se sabe ahora que los dos grados de libertad que se añaden a los tres de traslación, están asociados con su rotación alrededor de los dos ejes x' e y' perpendiculares a la línea que une los dos átomos. Por consiguiente, la energía cinética de una molécula diatómica es

$$K = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2 + \tfrac{1}{2}I_{x'}\omega_{x'}^2 + \tfrac{1}{2}I_{y'}\omega_{y'}^2$$

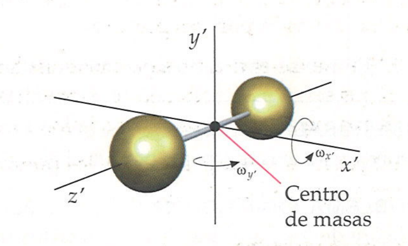


FIGURA 18.14 Modelo "pesa de gimnasia" rígida de una molécula diatómica.

La energía interna total de n moles de estos gases es, por lo tanto,

$$E_{\text{int}} = 5 \times \tfrac{1}{2}nRT = \tfrac{5}{2}nRT \qquad 18.24$$

y la capacidad calorífica a volumen constante es

$$C_V = \tfrac{5}{2}nR \qquad 18.25$$

Aparentemente, los gases diatómicos no rotan alrededor de la línea que une los dos átomos. Si lo hicieran, tendrían seis grados de libertad y C_V sería $\frac{6}{2}nR = 3nR$, lo cual contradice los resultados experimentales. Por otra parte, los gases monoatómicos carecen de movimientos de rotación. En la sección 18.8, veremos cómo estos hechos enigmáticos pueden explicarse fácilmente cuando se tiene en cuenta la cuantización del momento angular.

Ejemplo 18.9 Calentamiento de un gas ideal diatómico

Dos moles de gas oxígeno se calientan desde una temperatura de 20 °C y una presión de 1 atm a una temperatura de 100 °C. Suponer que el oxígeno es un gas ideal. (*a*) ¿Cuánto calor debe suministrarse si el volumen se mantiene constante durante el calentamiento? (*b*) ¿Cuánto calor debe suministrarse si la presión permanece constante? (*c*) ¿Cuánto trabajo realiza el gas en el apartado (*b*)?

PLANTEAMIENTO El calor necesario para el calentamiento a volumen constante es $Q_V = C_V\,\Delta T$, siendo $C_V = \frac{5}{2}nR$, ya que el oxígeno es un gas diatómico. Para el calentamiento a presión constante, $Q_P = C_P\,\Delta T$, siendo $C_P = C_V + nR$. Finalmente, el trabajo realizado por el gas es igual (cambiado de signo) al realizado sobre el gas, el cual puede obtenerse a partir de $\Delta E_{int} = Q + W_{sobre}$. Asimismo, $W_{por} = P\,\Delta V$.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Expresar el calor necesario para el proceso a volumen constante en función de C_V y ΔT:

$$Q_V = C_V\,\Delta T$$

2. Calcular el calor para $\Delta T = 80$ °C $= 80$ K:

$$Q_V = C_V\,\Delta T = \tfrac{5}{2}nR\,\Delta T = \tfrac{5}{2}(2{,}00\text{ mol})[8{,}314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}](80{,}0\text{ K}) = \boxed{3{,}33\text{ kJ}}$$

(*b*) 1. Expresar el calor necesario para el proceso a presión constante en función de C_P y ΔT:

$$Q_P = C_P\,\Delta T$$

2. Calcular la capacidad calorífica a presión constante:

$$C_P = C_V + nR = \tfrac{5}{2}nR + nR = \tfrac{7}{2}nR$$

3. Calcular el calor suministrado a presión constante para $\Delta T = 80$ K:

$$Q_P = C_P\,\Delta T = \tfrac{7}{2}(2{,}00\text{ mol})[8{,}314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}](80{,}0\text{ K}) = \boxed{4{,}66\text{ kJ}}$$

(*c*) 1. El trabajo W realizado sobre el gas puede determinarse a partir del primer principio de la termodinámica:

$$\Delta E_{int} = Q + W \quad \text{de modo que} \quad W = \Delta E_{int} - Q$$

2. La variación de energía interna es igual al calor suministrado a volumen constante en (*a*):

$$\Delta E_{int} = Q_V = C_V\,\Delta T = \tfrac{5}{2}nR\,\Delta T$$

y $Q_P = C_P\,\Delta T = \frac{7}{2}nR\,\Delta T$

por tanto, $W = \Delta E_{int} - Q_p = \frac{5}{2}nR\,\Delta T - \frac{7}{2}nR\,\Delta T = -nR\,\Delta T$

$$= -(2{,}00\text{ mol})[8{,}314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}](80{,}0\text{ K}) = -1{,}33\text{ kJ}$$

3. El trabajo realizado a presión constante es, por lo tanto:

$$W_{por} = -W = \boxed{1{,}33\text{ kJ}}$$

COMPROBACIÓN Obsérvese que el trabajo realizado por el gas en el apartado (*c*) tiene un valor positivo. Esto era de esperar porque el gas se expande cuando se calienta a presión constante.

PROBLEMA PRÁCTICO 18.5 Determinar los volúmenes inicial y final de este gas a partir de la ley de los gases ideales y utilizarlos para calcular el trabajo realizado por el gas a partir de $W_{por} = P\,\Delta V$ cuando el calor se añade a presión constante.

Ejemplo 18.10 Modos de vibración del dióxido de carbono *Conceptual*

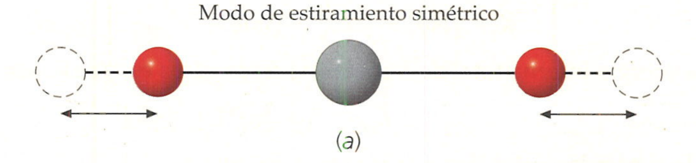
La molécula de dióxido de carbono consta de un átomo de carbono justo entre dos átomos de oxígeno. Esta molécula posee tres modos distintos de vibración. Dibujar estos modos en un sistema de referencia en el que el centro de masas de la molécula esté en reposo.

PLANTEAMIENTO Si la molécula no estuviese vibrando, los centros de los átomos estarían en una línea recta. Cuando vibran los átomos se pueden mover paralela y perpendicularmente a la línea que pasa por sus centros. Hay dos modos de estiramiento en los que los átomos se mueven paralelamente a la línea que une sus centros, y un modo de flexión donde se desplazan perpendicularmente a la línea que pasa por sus centros.

SOLUCIÓN

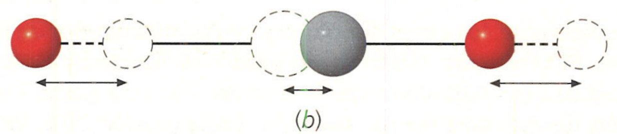
1. En el modo de estiramiento simétrico (figura 18.15*a*), el átomo de carbono permanece estacionario y los átomos de oxígeno oscilan 180° desfasados uno respecto al otro. ¿Se imagina por qué este modo se denomina a veces modo de respiración?
2. En el modo de estiramiento asimétrico (figura 18.15*b*), los dos átomos de oxígeno vibran en fase entre sí, pero desfasados 180° respecto al movimiento del átomo de carbono:
3. En el modo de flexión (figura 18.15*c*), los dos átomos de oxígeno vibran en fase entre sí, pero desfasados 180° respecto al movimiento del átomo de carbono:

Modo de estiramiento simétrico



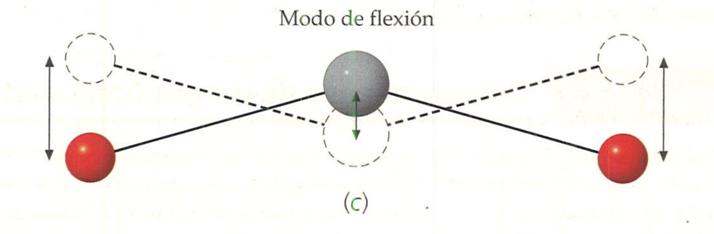
(*a*)

Modo de estiramiento asimétrico



(*b*)

Modo de flexión



(*c*)

FIGURA 18.15

18.7 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LOS SÓLIDOS

En la sección 18.1, señalábamos que todos los metales que aparecen en la tabla 18.1 tienen calores molares muy similares. Experimentalmente, se ha comprobado que la mayoría de los sólidos tienen capacidades caloríficas molares aproximadamente iguales a $3R$:

$$c' = 3R = 24{,}9\ \mathrm{J/mol\cdot K} \qquad 18.26$$

Esta propiedad se conoce como **ley de Dulong-Petit**. Puede comprenderse esta ley si aplicamos el teorema de equipartición al modelo sencillo de sólido indicado en la figura 18.16. De acuerdo con este modelo, un sólido consiste en una disposición regular de átomos, cada uno de los cuales tiene una posición fija de equilibrio y está conectado mediante "muelles" a sus vecinos. Todos los átomos pueden vibrar en las direcciones x, y y z. La energía total de un átomo en un sólido es, pues,

$$E = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2 + \tfrac{1}{2}k_{\mathrm{eff}}x^2 + \tfrac{1}{2}k_{\mathrm{eff}}y^2 + \tfrac{1}{2}k_{\mathrm{eff}}z^2$$

donde k_{ef} es la constante de fuerza efectiva de los hipotéticos muelles. Cada átomo tiene así seis grados de libertad. El teorema de equipartición establece que una sustancia en equilibrio tiene una energía media por mol de $\frac{1}{2}RT$ por cada grado de libertad. Así, la energía interna de 1 mol de un sólido es

$$E_{\mathrm{int\,m}} = 6 \times \tfrac{1}{2}RT = 3RT \qquad 18.27$$

lo cual significa que la capacidad calorífica molar c' es 3R.

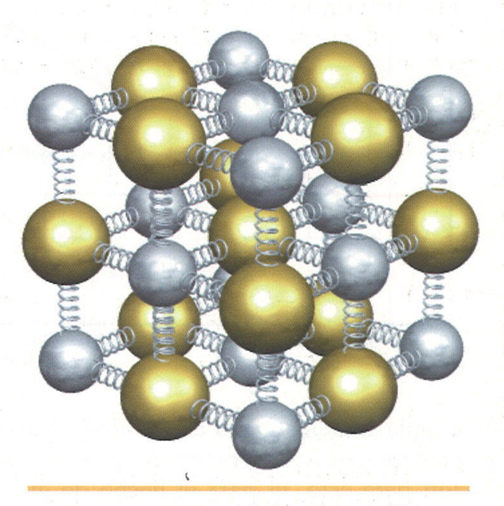


FIGURA 18.16 Modelo de un sólido en el que los átomos están conectados entre sí mediante "muelles". La energía interna del sólido se compone de las energías cinética y potencial de vibración.

Ejemplo 18.11 Uso de la ley de Dulong-Petit

La masa molar del cobre es 63,5 g/mol. Utilizar la ley de Dulong-Petit para calcular el calor específico del cobre.

PLANTEAMIENTO La ley de Dulong-Petit nos permite determinar el calor molar de un sólido, c'. El calor específico es $c = c'/M$ (ecuación 18.6), siendo M la masa molar.

SOLUCIÓN

1. La ley de Dulong-Petit nos da c' en función de R: $\quad c' = 3R$

2. Como $M = 63{,}5$ g/mol para el cobre, el calor específico es: $\quad c = \dfrac{c'}{M} = \dfrac{3R}{M} = \dfrac{3(8{,}314\ \mathrm{J/(mol\cdot K)})}{63{,}5\ \mathrm{g/mol}}$

$$= 0{,}392\ \mathrm{J/(g\cdot K)} = \boxed{0{,}392\ \mathrm{kJ/(kg\cdot K)}}$$

COMPROBACIÓN Esta solución difiere del valor medido experimentalmente, 0,386 kJ/kg · K, dado en la tabla 18.1, en menos del 2%.

PROBLEMA PRÁCTICO 18.6 El calor específico de cierto metal, medido experimentalmente, resulta ser 1,02 kJ/kg · K. (*a*) Calcular la masa molar de este metal, suponiendo que cumple la ley de Dulong-Petit. (*b*) ¿De qué metal se trata?

18.8 FALLOS DEL TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN

Si bien el teorema de equipartición permitió interpretar con notable éxito los calores molares de gases y sólidos, tuvo igualmente fallos de enorme importancia. Por ejemplo, si una molécula de un gas diatómico, como la de la figura 18.14, gira alrededor de la línea que une los átomos, deberá haber un grado de libertad adicional. Análogamente, si una molécula diatómica no es rígida, los dos átomos deberán vibrar a lo largo de la línea que los une. Entonces deberíamos tener dos grados de libertad más, correspondientes a las energías cinética y potencial de vibración. Pero, de acuerdo con los valores medidos de las capacidades caloríficas molares de

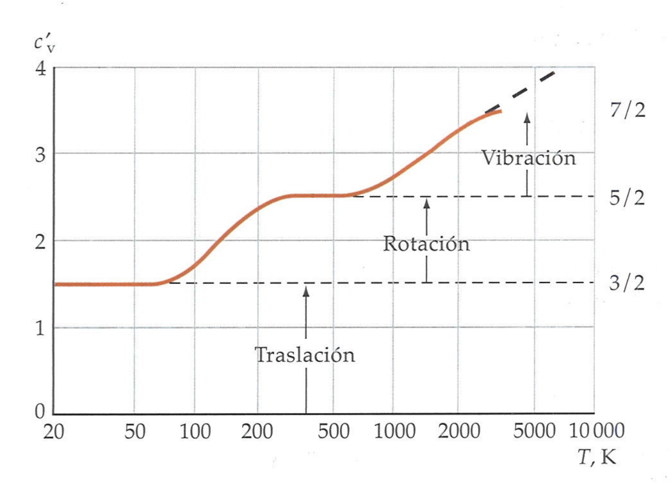


FIGURA 18.17 Dependencia con la temperatura del calor molar del H_2. (La curva es cualitativa en los lugares donde c'_v varía.) El 95% de las moléculas de H_2 están disociadas en hidrógeno atómico a 5000 K.

la tabla 18.3, los gases diatómicos, aparentemente, ni giran alrededor de la línea que une los átomos, ni vibran. El teorema de equipartición no da ninguna explicación para esto, ni para el hecho de que las moléculas monoatómicas, aparentemente, no giren alrededor de ninguno de los tres ejes posibles de rotación mutuamente perpendiculares. Además, el teorema de equipartición predice valores constantes para las capacidades caloríficas de los gases, pero cuando se hacen medidas cuidadosas se ve que estas magnitudes dependen ligeramente de la temperatura, lo cual es contrario a las predicciones del teorema de equipartición. El caso más espectacular de la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura es el del H_2, que se muestra en la figura 18.17. A temperaturas inferiores a 70 K, el valor de c'_v para el H_2 es $\frac{3}{2}R$, el mismo que el correspondiente a moléculas de gas que tienen movimiento de traslación, pero no de rotación o vibración. A temperaturas entre 250 K y 700 K, $c'_v = \frac{5}{2}R$, que corresponde a moléculas con movimiento de rotación, pero no de vibración, y a temperaturas mayores que 700 K, las moléculas de H_2 empiezan a vibrar. Sin embargo, las moléculas se disocian antes de que c'_v alcance el valor $\frac{7}{2}R$. Por último, el teorema de equipartición de la energía predice un valor constante de $3R$ para la capacidad calorífica de los sólidos. Este resultado es válido para la mayoría de los sólidos a altas temperaturas, aunque no para todos, y deja de ser válido a temperaturas muy bajas.

El teorema de equipartición falla porque la energía está **cuantizada**. Una molécula puede tener sólo ciertos valores de energía interna, como ilustra esquemáticamente el diagrama de niveles de energía de la figura 18.17. La molécula puede ganar o perder energía sólo si la ganancia o pérdida le conduce a otro nivel permitido. Por ejemplo, en un gas la energía que puede transferirse por choques moleculares es del orden de kT, la energía térmica típica de una molécula. La validez del teorema de equipartición depende del tamaño relativo de kT y del espaciado de los niveles de energía permitidos.

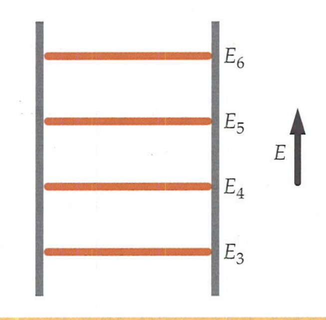


FIGURA 18.18 Diagrama de niveles de energía. Un sistema sólo puede tener ciertas energías discretas.

Si el espaciado de los niveles de energía permitidos es grande comparado con kT, la energía no puede transferirse por choques y el teorema de equipartición clásico no es válido. Si el espaciado de los niveles es mucho menor que kT, la cuantización de la energía no se observa y el teorema de equipartición se cumplirá.

CONDICIONES PARA LA VALIDEZ DEL TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN

Consideremos la rotación de una molécula. La energía de rotación es

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \qquad 18.28$$

donde I es el momento de inercia de la molécula, ω su velocidad angular y $L = I\omega$ su momento angular. En la sección 10.5, vimos que el momento angular está cuantizado y su valor restringido a

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \qquad \ell = 0, 1, 2, \ldots \qquad 18.29$$

donde $\hbar = h/(2\pi)$, y h es la constante de Planck. La energía de una molécula en rotación está, por lo tanto, cuantizada según los valores

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2I} = \ell(\ell + 1)\, E_{0r} \qquad 18.30$$

donde

$$E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \qquad 18.31$$

es una característica del espaciado de energía entre los niveles. Si esta energía es mucho menor que kT, la física clásica y el teorema de equipartición deberán cumplirse. Definimos una temperatura crítica, T_c, mediante la expresión

$$kT_c = E_{0r} = \frac{\hbar^2}{2I} \qquad 18.32$$

Si T es mucho mayor que esta temperatura crítica, kT será mucho mayor que el espaciado de los niveles de energía, el cual es del orden de kT_c, y se cumplirán la física clásica y el teorema de equipartición. Para valores de T inferiores o del orden de T_c, kT no será mucho mayor que el espaciado de los niveles de energía y la física clásica y el teorema de equipartición dejan de ser válidos. Hagamos una estimación de T_c para algunos casos de interés.

1. *Rotación del H_2 alrededor de un eje perpendicular a la línea que une los átomos de H y pasa por su centro de masas* (figura 18.19). El momento de inercia del H_2 alrededor del eje es

$$I_H = 2M_H\left(\frac{r_s}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}M_H r_s^2$$

donde M_H es la masa de un átomo de H, y r_s es la distancia de separación de los dos átomos. Para el hidrógeno, $M_H = 1{,}67 \times 10^{-27}$ kg, y $r_s \approx 8 \times 10^{-11}$ m. La temperatura crítica es, por lo tanto,

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2kI} = \frac{\hbar^2}{kM_H r_s^2}$$
$$= \frac{(1{,}05 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})^2}{(1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K})(1{,}67 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg})(8 \times 10^{-11}\,\mathrm{m})^2} \approx 75\,\mathrm{K}$$

Como puede verse en la figura 18.17, ésta es aproximadamente la temperatura por debajo de la cual la energía de rotación no contribuye a la capacidad calorífica.

2. *O_2*. Como la masa del O_2 es aproximadamente 16 veces la del H_2, y la separación atómica es aproximadamente la misma, la temperatura crítica del O_2 deberá ser aproximadamente $(75/16) \approx 4{,}6$ K. Para todas las temperaturas a las que el O_2 existe en forma gaseosa, $T >> T_c$, de modo que kT es mucho mayor que el espaciado de niveles energéticos y es lógico que se cumpla el teorema de equipartición de la física clásica.

3. *Rotación de un gas monoatómico*. Consideremos el átomo de He, que está formado por un núcleo compuesto de dos protones y dos neutrones, además de dos electrones. La masa del electrón es, aproximadamente, 8000 veces menor que la del núcleo de He. Sin embargo, el radio del núcleo es, aproximadamente, 100 000 veces menor que la distancia del núcleo al electrón. Así, el momento de inercia del átomo es casi enteramente debido a sus dos electrones. La distancia del núcleo de He a uno de sus eléctrones es, aproximadamente, la mitad que la distancia de separación de los átomos de H en el H_2, y la masa del electrón es, aproximadamente, 2000 veces menor que la del núcleo de H. Así, utilizando $m_e = M_H/2000$ y $r = r_s/2$, el momento de inercia de los dos electrones del He es, aproximadamente,

$$I_{He} = 2m_e r^2 \approx 2\frac{M_H}{2000}\left(\frac{r_s}{2}\right)^2 = \frac{I_H}{2000}$$

La temperatura crítica del He será, por lo tanto, 2000 veces la del H_2, o sea, del orden de 150 000 K. Este valor es muy superior al de la temperatura de disociación (la temperatura a la cual los electrones se separan de sus núcleos) del helio.

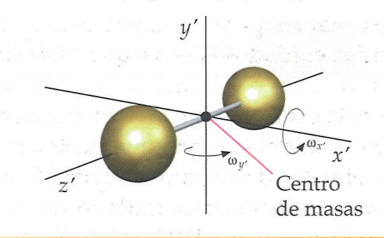


FIGURA 18.19 Modelo "pesa de gimnasia" rígida de una molécula de un gas diatómico.

Así, el espaciado entre los niveles energéticos permitidos es siempre mayor que kT y las moléculas de He no pueden ser inducidas a girar por colisiones ocurridas en el gas. Otros gases monoatómicos poseen momentos de inercia ligeramente mayores por su mayor número de electrones, pero sus temperaturas críticas son todavía del orden de decenas de miles de kelvins y, por lo tanto, sus moléculas tampoco pueden adquirir movimientos de rotación por colisiones en el gas.

4. *Rotación de un gas diatómico alrededor del eje que une sus átomos.* De acuerdo con nuestra exposición sobre gases monoatómicos, el momento de inercia para el gas diatómico será también debido principalmente a los electrones y, por lo tanto, del mismo orden de magnitud que el de un gas monoatómico. De nuevo, la temperatura crítica T_c calculada para decidir si esta rotación ocurre por causa de las colisiones entre moléculas del gas, excede la temperatura de disociación del gas, haciendo imposible la rotación en esas circunstancias.

Es interesante señalar que los éxitos del teorema de equipartición al explicar las capacidades caloríficas experimentales de los sólidos y de los gases condujeron, por primera vez, a entender realmente la estructura molecular en el siglo XIX, mientras que sus fallos jugaron un papel importante en el desarrollo de la mecánica cuántica en el siglo XX.

Ejemplo 18.12 Energía de rotación del átomo de hidrógeno

A temperatura ambiente (300 K) el gas hidrógeno es diatómico. Sin embargo, a temperaturas más altas, las moléculas de hidrógeno se disocian. A una temperatura de 8000 K, el gas hidrógeno es 99,99% monoatómico. (*a*) Calcular la energía de rotación más baja (distinta de cero) del átomo de hidrógeno y compararla con kT a la temperatura ambiente. (*b*) Calcular la temperatura crítica T_c para un gas de hidrógeno atómico.

PLANTEAMIENTO Según la ecuación 18.30, la energía de rotación más baja corresponde a $\ell = 1$. Hacemos uso de esa ecuación para determinar la energía en función del momento de inercia. Como el momento de inercia del núcleo puede despreciarse (pues su radio es 100 000 veces menor que el radio del átomo), el momento de inercia del átomo es esencialmente el momento de inercia del electrón alrededor del núcleo. Por lo tanto, $I = m_e r^2$, donde $r \approx 5{,}29 \times 10^{-11}$ m es la distancia del núcleo al electrón.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. La energía más baja superior a cero corresponde a $\ell = 1$:

$$E_\ell = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I} \qquad \ell = 0, 1, 2, \ldots$$

de aquí que $E_1 = \dfrac{1(1+1)\hbar^2}{2m_e r^2} = \dfrac{\hbar^2}{m_e r^2}$

2. Los valores numéricos son:

$\hbar = 1{,}05 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$
$m_e = 9{,}11 \times 10^{-31}$ kg
$r = 5{,}29 \times 10^{-11}$ m

3. Reemplazar por los valores numéricos:

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{m_e r^2} = \boxed{4{,}32 \times 10^{-18}\ \text{J}}$$

4. El valor de kT para $T = 300$ K es:

$$kT = (1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(300\ \text{K}) = 4{,}14 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

5. Comparar E_1 con kT:

$$\frac{E_1}{kT} = \frac{4{,}32 \times 10^{-18}\ \text{J}}{4{,}14 \times 10^{-21}\ \text{J}} \approx 10^3$$

E_1 es aproximadamente tres órdenes de magnitud mayor que kT.

(*b*) Hacer $kT_c = E_1$, y despejar T_c:

$$kT_c = E_1$$

$$T_c = \frac{E_1}{k} = \frac{4{,}32 \times 10^{-18}\ \text{J}}{1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K}} = \boxed{3{,}13 \times 10^5\ \text{K}}$$

COMPROBACIÓN La temperatura crítica de un átomo de hidrógeno (3×10^5 K) es tan elevada que el átomo se ionizaría antes de alcanzar el valor crítico. Esto "explica" por qué los grados de libertad de rotación contribuyen a la capacidad calorífica de los átomos de hidrógeno.

18.9 COMPRESIÓN ADIABÁTICA CUASIESTÁTICA DE UN GAS

Todo proceso en el que no se transfiere calor hacia el sistema o desde el sistema se denomina **proceso adiabático**. Un proceso de este tipo puede darse cuando el sistema está muy bien aislado, o cuando el proceso ocurre muy rápidamente. En esta sección consideraremos la expansión adiabática cuasiestática de un gas, durante la cual el gas, contenido en un recipiente térmicamente aislado, se comprime lentamente mediante un pistón, el cual realiza trabajo sobre el gas. Como ni entra ni sale calor del gas, el trabajo realizado sobre el mismo es igual a su aumento de energía interna, y la temperatura del gas aumenta. En la figura 18.20, se indica la curva que representa este proceso en un diagrama *PV*.

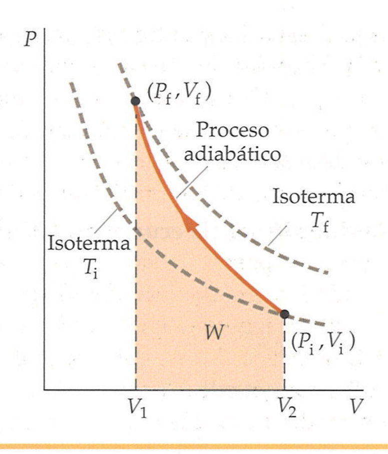


FIGURA 18.20 Compresión adiabática cuasiestática de un gas ideal. Las líneas a trazos son las isotermas correspondientes a las temperaturas inicial y final. La curva que conecta los estados inicial y final de la compresión adiabática tiene una pendiente mayor que las isotermas, debido a que la temperatura aumenta durante la compresión.

Podemos hallar la ecuación correspondiente a la curva adiabática de un gas ideal utilizando la ecuación de estado ($PV = nRT$) y el primer principio de la termodinámica ($dE_{int} = dQ + dW$). Se tiene

$$C_V\,dT = 0 + (-P\,dV) \qquad 18.33$$

donde se ha hecho uso de $dE_{int} = C_V\,dT$ (ecuación 18.18*a*), $dQ = 0$ (el proceso es adiabático) y $dW = -P\,dV$ (ecuación 18.15 para el trabajo realizado sobre el gas). Por lo tanto, si se sustituye $P = nRT/V$, se obtiene

$$C_V\,dT = -nRT\frac{dV}{V}$$

y, tras reordenar, se expresa

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V}\frac{dV}{V} = 0$$

Si se integra, se llega a

$$\ln T + \frac{nR}{C_V}\ln V = \text{constante}$$

Esta expresión puede simplificarse en la forma

$$\ln T + \frac{nR}{C_V}\ln V = \ln T + \ln V^{nR/C_V} = \ln(TV^{nR/C_V}) = \text{constante}$$

o bien

$$TV^{nR/C_V} = \text{constante} \qquad 18.34$$

donde las constantes de las dos ecuaciones precedentes no son las mismas. La ecuación 18.34 puede escribirse de nuevo recordando que $C_P - C_V = nR$:

$$\frac{nR}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1 \qquad 18.35$$



Se forman nubes cuando al elevarse el aire húmedo se enfría debido a la expansión adiabática del aire. El enfriamiento provoca vapor de agua que se condensa en gotitas líquidas. *(Will and Deni McIntyre/Photo Researchers.)*

donde γ es la razón de las capacidades caloríficas:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \qquad 18.36$$

Por lo tanto,

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \qquad 18.37$$

Si se elimina T de la ecuación 18.37 por medio de $PV = nRT$, se tiene

$$\frac{PV}{nR}V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

o sea

$$PV^{\gamma} = \text{constante} \qquad 18.38$$

PROCESO ADIABÁTICO CUASIESTÁTICO

La ecuación 18.38 relaciona las variables P y V para expansiones y compresiones adiabáticas. Despejando V en $PV = nRT$ (la ecuación de los gases ideales) y sustituyendo la expresión resultante en la ecuación 18.38, después de simplificar, se obtiene

$$\frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}} = \text{constante} \qquad 18.39$$

PROBLEMA PRÁCTICO 18.7
Demostrar que para un proceso adiabático cuasiestático $T^{\gamma} / P^{\gamma-1} = \text{constante}$.

El trabajo realizado sobre el gas en una compresión adiabática cuasiestática puede calcularse a partir del primer principio de la termodinámica:

$$dE_{int} = dQ + dW \qquad \text{o bien} \qquad dW = dE_{int} - dQ$$

Como $dE_{int} = C_V\,dT$ y $dQ = 0$, resulta

$$dW = C_V\,dT$$

Por lo tanto,

$$W_{adiabático} = \int dW = \int C_V\,dT = C_V\,\Delta T \qquad 18.40$$

TRABAJO ADIABÁTICO REALIZADO SOBRE UN GAS IDEAL

donde hemos supuesto que C_V es constante.* Obsérvese que el trabajo realizado sobre el gas depende únicamente de la variación de la temperatura absoluta del mismo. En una compresión adiabática cuasiestática, se realiza trabajo sobre el gas y tanto su energía interna como su temperatura aumentan. En una *expansión* adiabática cuasiestática, el trabajo es realizado *por* el gas, y disminuyen su temperatura y su energía interna.

Podemos utilizar la ley de los gases ideales para expresar la ecuación 18.40 en función de los valores inicial y final de la presión y del volumen. Si la temperatura inicial es T_i y la final es T_f, tenemos para el trabajo realizado

$$W_{adiabático} = C_V\,\Delta T = C_V(T_f - T_i)$$

Utilizando $PV = nRT$, se tiene

$$W_{adiabático} = C_V\left(\frac{P_fV_f}{nR} - \frac{P_iV_i}{nR}\right) = \frac{C_V}{nR}(P_fV_f - P_iV_i)$$

y haciendo uso de la ecuación 18.35 para simplificar esta expresión, se tiene

$$W_{adiabático} = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{\gamma - 1} \qquad 18.41$$

* En el caso de un gas ideal, E_{int} es proporcional a la temperatura absoluta y, por lo tanto, $C_v = dE_{int}/dT$ es una constante.

Ejemplo 18.13 Compresión adiabática cuasiestática del aire

Se utiliza una bomba de mano para inflar el neumático de una bicicleta a una presión manométrica de 482 kPa (unas 70 lb/in²). (*a*) ¿Cuánto trabajo ha de hacerse si cada embolada de la bomba es un proceso adiabático cuasiestático? La presión atmosférica es 1 atm, la temperatura del exterior es 20 °C y el volumen del aire en el neumático es de 1 L y permanece constante. (*b*) ¿Cuál es la presión en el neumático inflado después de quitar la bomba cuando la temperatura del aire del neumático vuelve a ser de 20 °C?

PLANTEAMIENTO El trabajo realizado se halla a partir de $\Delta E_{int} = Q + W$, con $Q = 0$. Para un gas ideal, $\Delta E_{int} = C_V \Delta T$ (ecuación 18.40). Como el proceso es cuasiestático y adiabático, sabemos que $T^\gamma/P^{\gamma-1}$ = constante (ecuación 18.39). (Esta relación da la temperatura final.) Hallar γ utilizando $\gamma = C_P/C_V$, $C_P = C_V + nR$, y $C_V = \frac{5}{2}nR$ (ecuaciones 18.36, 18.20 y 18.25). El subíndice 1 se refiere a los valores iniciales y el subíndice 2 a los valores finales. Entonces, $P_1 = 1{,}00$ atm, $V_2 = 1{,}00$ L, y $T_1 = 20$ °C $= 293$ K.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Para hallar el trabajo realizado, aplicamos el primer principio de la termodinámica. Como la compresión es adiabática, $Q = 0$:

$$\Delta E_{int} = Q + W = 0 + W$$

2. Para un gas ideal, la variación de energía interna es $C_V \Delta T$:

$$W = \Delta E_{int} = C_V \Delta T$$

3. Para un gas diatómico, $C_V = \frac{5}{2}nR$:

$$W = C_V \Delta T = \tfrac{5}{2}nR\,\Delta T$$

4. La temperatura final se calcula usando $T^\gamma/P^{\gamma-1}$ = constante (ecuación 18.39):

$$\frac{T_1^\gamma}{P_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{P_2^{\gamma-1}} \Rightarrow T_2 = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_1$$

5. Hallar γ para un gas diatómico haciendo uso de las ecuaciones 18.36, 18.20 y 18.25:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{\frac{5}{2}nR} = \frac{7}{5} = 1{,}4$$

6. Despejar T_2. La presión dada es una presión manométrica, de modo que hay que sumar 1 atm = 101,3 kPa a la presión dada de 482 kPa:

$$T_2 = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} T_1 = \left(\frac{583\ \text{kPa}}{101{,}3\ \text{kPa}}\right)^{0{,}4/1{,}4} 293\ \text{K} = 483\ \text{K}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = (1{,}00\ \text{atm})\left(\frac{4{,}00\ \text{L}}{2{,}00\ \text{L}}\right)^{1{,}4} = \boxed{2{,}64\ \text{atm}}$$

7. Calcular el trabajo haciendo uso del resultado del paso 3. Utilizar $PV = nRT$ (ley de los gases ideales) para expresar nR en función de P_2, V_2 y T_2:

$$W = \frac{5}{2}nR\,\Delta T = \frac{5}{2}\frac{P_2V_2}{T_2}(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{5}{2}\frac{(583\ \text{kPa})(1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)}{483\ \text{K}}(483\ \text{K} - 293\ \text{K}) = \boxed{634\ \text{J}}$$

(*b*) El aire en el neumático se enfría a volumen constante. Así $P_3/T_3 = P_2/T_2$, donde P_3 y T_3 son la presión y la temperatura finales:

$$\frac{P_3}{T_3} = \frac{P_2}{T_2}, \quad \text{donde} \quad T_3 = T_1 = 293\ \text{K}$$

$$P_3 = \frac{T_3}{T_2}P_2 = \frac{293\ \text{K}}{483\ \text{K}}2{,}64\ \text{atm} = \boxed{1{,}60\ \text{atm}}$$

COMPROBACIÓN En el caso de la compresión adiabática, la temperatura final es mayor que la inicial, y el trabajo realizado sobre el gas es positivo, como era de esperar.

OBSERVACIÓN (1) El trabajo también puede calcularse utilizando la ecuación 18.41 $W_{adiabático} = (P_fV_f - P_iV_i)/(\gamma - 1)$, pero el uso de $W_{adiabático} = C_V\Delta T$ es preferible porque está más directamente conectado a una ley (el primer principio de la termodinámica) y así es más fácil de recordar. (2) Una bomba y un neumático de bicicleta real no están aislados, de modo que el proceso de inflado del neumático no sería ni siquiera aproximadamente adiabático.

VELOCIDAD DE LAS ONDAS SONORAS

Podemos utilizar la ecuación 18.38 para calcular el módulo de compresibilidad adiabática de un gas ideal, que está relacionado con la velocidad de las ondas sonoras en el aire. Diferenciando los dos miembros de PV^{γ} = constante (ecuación 18.38), resulta:

$$P\,d(V^{\gamma}) + V^{\gamma}\,dP = 0$$

o sea,

$$\gamma PV^{\gamma-1}\,dV + V^{\gamma}\,dP = 0$$

y, por lo tanto,

$$dP = -\frac{\gamma P\,dV}{V}$$

Recordando la ecuación 13.6, podemos definir el módulo de compresibilidad adiabático:*

$$B_{\text{adiabático}} = -\frac{dP}{dV/V} = \gamma P \qquad 18.42$$

La velocidad del sonido (ecuación 15.4) viene dada por

$$v = \sqrt{\frac{B_{\text{adiabático}}}{\rho}}$$

donde la densidad ρ está relacionada con el número de moles n y la masa molecular M por la expresión $\rho = m/V = nM/V$. Utilizando la ley de los gases ideales $PV = nRT$, podemos eliminar V a partir de la densidad

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{nM}{nRT/P} = \frac{MP}{RT}$$

Utilizando este resultado y γP para $B_{\text{adiabático}}$, se obtiene

$$v = \sqrt{\frac{B_{\text{adiabático}}}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{MP/(RT)}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

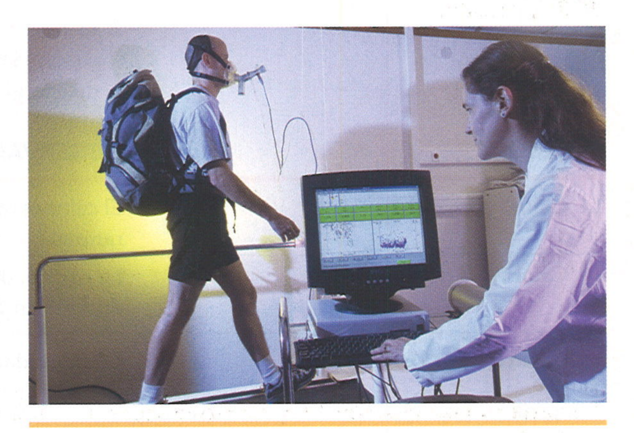
que es la ecuación 15.5 para la velocidad del sonido en un gas.

* El módulo de compresibilidad es el cociente negativo entre el cambio de presión y la variación relativa de volumen, $B = -\Delta P/(\Delta V/V)$ (capítulo 13). El módulo de compresibilidad isotermo, que describe los cambios que ocurren a T constante, difiere del módulo de compresibilidad adiabático, que describe los cambios sin transferencia de calor. Para las ondas sonoras a frecuencias audibles, los cambios son tan rápidos que pueden considerarse sin transferencias de calor. El módulo de compresibilidad apropiado es el adiabático.

Temas de actualidad en Física

Respirometría: respirando el calor

La calorimetría, el estudio y medición de la transferencia de calor, ayuda a determinar el balance de energía total de sistemas. Wilber O. Atwater, el primer director de estaciones experimentales del Departamento de Agricultura[1] de los Estados Unidos, decidió realizar un ambicioso experimento, medir el balance energético humano. Este esfuerzo implicaba medir y analizar los alimentos y el agua dados a los participantes en el ensayo, midiendo, analizando y quemando los residuos generados, y analizando también la temperatura, la química y la humedad de una minúscula habitación en la que vivían.[2] Esta habitación estaba térmicamente aislada, y el interior era una caja de cobre, forrada con tubos de cobre llenos de agua para medidas cuidadosas del calor liberado, y bobinas eléctricas para el mantenimiento de la temperatura. Cualquier cambio en la temperatura del aire de la habitación era debido a la energía procedente de la gente que ocupaba la habitación. Esta energía se medía por los cambios de temperatura registrados por los sensibles termómetros colgados dentro de la caja, y por los cambios en la temperatura del agua bombeada a través de los tubos que cubrían las paredes.[3]



Se gastan alrededor de 5 kcal de energía por cada litro de oxígeno consumido. El consumo de oxígeno de este hombre está siendo observado mientras camina sobre una cinta transportadora. *(Philippe Psaila/Photo Researchers, Inc.)*

Sin embargo, aunque esta habitación de cobre era útil para medir los balances de energía de hombres y mujeres en reposo y en acción, resultaba cara y difícil de usar. Esto condujo a la calorimetría indirecta midiendo la respiración, o sea a la *respirometría*. Ulteriores investigaciones demostraron que más del 95%[4] del consumo de energía humana podría estimarse de manera fiable a partir de las medidas de las cantidades de oxígeno inhalado y dióxido de carbono exhalado.[5] Una cifra que en la actualidad se utiliza con frecuencia es la de 5 kcal/L de consumo de oxígeno.[6] Dependiendo del equipo de medida utilizado, el volumen de oxígeno puede calcularse a partir de la presión parcial del oxígeno en el aire inhalado, o puede basarse en el oxígeno clínicamente administrado e inhalado por el paciente.

La respirometría es extremadamente útil, porque es la medida más rápida del uso de energía por los organismos. Con las modificaciones adecuadas, la respirometría se utiliza para el ganado,[7] las aves de corral[8], animales exóticos[9] e incluso para lodos y aguas residuales.[10] Recientemente, la respirometría se ha utilizado para determinar si el abono está maduro para añadirse a la tierra. Si la tasa de intercambio de gas del abono es alta, la actividad bacteriana sigue siendo alta, y el abono no está completamente maduro.[11]

En cuidados médicos, la respirometría se utiliza para adaptar la terapia nutricional, en particular a pacientes gravemente heridos o muy enfermos.[12, 13] En gimnasios e instalaciones deportivas, los respirómetros portátiles dan medidas rápidas y precisas de las necesidades energéticas de atletas[14] y personas que siguen una dieta y también se utilizan para ayudar a pacientes y atletas a alcanzar y mantener un peso saludable.

Finalmente, la respirometría se utiliza como un instrumento para ayudar a evaluar las actuaciones de salud pública y establecer pautas de nutrición. Un estudio comparaba los resultados de dos pautas de nutrición diferentes con medidas de respirometría reales de adultos sedentarios y adultos activos. Uno de los estudios recomendaba más energía que la que los participantes empleaban en realidad.[15] En definitiva, como la calorimetría indirecta resulta menos cara, se está utilizando para ayudar al estudio de las necesidades de energía de la gente en todo el mundo.

1 Swan, P., "100 Years Ago", *Nutrition Notes of the American Society for Nutritional Sciences*, June 2004, Vol. 40, No. 2, 4–5. http://www.asns.org/nnjun04a.pdf
2 Atwater, W. O., *A Respiration Calorimeter with Appliances for the Direct Determination of Oxygen*. Washington, D. C.: Carnegie Institution, 1905.
3 Morrison, P., and Morrison, P., "Laws of Calorie Counting", *Scientific American*, Aug. 2000, 93+.
4 Ferrannini, E., "The Theoretical Bases of Indirect Calorimetry: A Review", *Metabolism*, Mar. 1988, Vol. 37, No. 3, 287–301.
5 Mansell, P. I., and MacDonald, I. A., "Reappraisal of the Weir Equation for Calculation of Metabolic Rate", *AJP—Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, June 1990, Vol. 258, No. 6, R1347–R1354.
6 Food and Nutrition Board, *Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids*. Washington, D. C.: National Academies Press, 2005, 884.
7 Mcleod, K., et al. "Effects of Brown Midrib Corn Silage on the Energy Balance of Dairy Cattle", *Journal of Dairy Science*, April 2000, Vol. 84, 885–895.
8 "Animal Calorimetry", *Biomeasurements and Experimental Techniques for Avian Species*. http://web.uconn.edu/poultry/NE-127/NewFiles/Home2.html as of July 2006.
9 Schalkwyk, S. J., et al., "Gas Exchange of the Ostrich Embryo During Peak Metabolism in Relation to Incubator Design", *South African Journal of Animal Science*, 2002, Vol. 32, 122–129.
10 Rai, C. L., et al., "Influence of Ultrasonic Disintegration on Sludge Growth Reduction and Its Estimation by Respirometry", *Environmental Science and Technology*, Nov. 2004, Vol. 38, No. 21, 5779–5785.
11 Seekings, B., "Field Test for Compost Maturity", *Biocycle*, July 1996, Vol. 37, No. 8, 72–75.
12 American Association for Respiratory Care, "Metabolic Measurement Using Indirect Calorimetry During Mechanical Ventilation—2004 Revision & Update", *Respiratory Care*, Sept. 2004, Vol. 49, No. 9, 1073–1079. http://www.guideline.gov/summary/summary.aspx?ss=15&doc_id=6515 as of July 2006.
13 Steward, D., and Pridham, K., "Stability of Respiratory Quotient and Growth Outcomes of Very Low Birth Weight Infants", *Biological Research for Nursing*, Jan. 2001, Vol. 2, No. 3, 198–205.
14 St-Onge, M., et al., "A New Hand-Held Indirect Calorimeter to Measure Postprandial Energy Expenditure", *Obesity Research*, April 2004, Vol. 12, No. 4, 704–709.
15 Alfonzo-González, G., et al., "Estimation of Daily Energy Needs with the FAO/WHO/UNU 1985 Procedures in Adults: Comparison to Whole-Body Indirect Calorimetry Measurements", *European Journal of Clinical Nurtrition*, Aug. 2004, Vol. 58, No. 8, 1125–1131.

Resumen

1. El primer principio de la termodinámica, que es un enunciado de la conservación de la energía, es una ley fundamental de la Física.
2. El teorema de equipartición es una ley fundamental de la Física clásica. No se cumple cuando la energía térmica típica kT es pequeña comparada con el espaciado de los niveles de energía cuantizados.

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
1. Calor	El calor es la energía que se transfiere de un objeto a otro debido a una diferencia de temperaturas.	
Caloría	La caloría, definida originalmente como el calor necesario para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C, se define ahora como 4,184 joules.	
2. Capacidad calorífica	La capacidad calorífica es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una sustancia en un grado. $C = \frac{Q}{\Delta T}$	18.1
A volumen constante	$C_V = \frac{Q_V}{\Delta T}$	
A presión constante	$C_P = \frac{Q_P}{\Delta T}$	
Calor específico (capacidad calorífica por unidad de masa)	$c = \frac{C}{m}$	18.2
Calor específico molar (capacidad calorífica por mol)	$c' = \frac{C}{n}$	18.6
Relación capacidad calorífica energía interna	$C_V = \frac{dE_{int}}{dT}$	18.18*a*
Gas ideal	$C_P - C_V = nR$	18.20
Gas ideal monoatómico	$C_V = \frac{3}{2}nR$	18.22
Gas ideal diatómico	$C_V = \frac{5}{2}nR$	18.25
3. Fusión y vaporización	Durante la fusión y la vaporización, la temperatura no se modifica.	
Calor latente de fusión	El calor necesario para fundir una sustancia sólida es el producto de la masa de la sustancia por el calor latente de fusión L_f: $Q_f = mL_f$	18.8
L_f del agua	$L_f = 333{,}5$ kJ/kg	
Calor latente de vaporización	El calor necesario para vaporizar un líquido es el producto de su masa por su calor latente de vaporización L_v: $Q_v = mL_v$	18.9
L_v del agua	$L_v = 2257$ kJ/kg	
4. Primer principio de la termodinámica	La variación de la energía interna de un sistema es igual al calor suministrado al sistema más el trabajo realizado sobre el mismo: $\Delta E_{int} = Q + W$	18.10
5. Energía interna, E_{int}	La energía interna de un sistema es una propiedad de estado del sistema, igual que lo son la presión, el volumen y la temperatura, pero no ocurre lo mismo con el trabajo ni con el calor.	
Gas ideal	La energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura absoluta T.	

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
Gas ideal monoatómico	$E_{int} = \frac{3}{2}nRT$	18.12
Energía interna y capacidad calorífica	$dE_{int} = C_V\, dT$	18.18*b*
6. Proceso cuasiestático	Un proceso cuasiestático es aquél que ocurre lentamente, de forma que el sistema recorre una serie de estados de equilibrio.	
Isométrico (isócoro)	V = constante	
Isobárico	P = constante	
Isotermo	T = constante	
Adiabático	$Q = 0$	
Adiabático, gas ideal	$TV^{\gamma-1}$ = constante	18.37
	PV^{γ} = constante	18.38
	$T^{\gamma}/P^{\gamma-1}$ = constante	18.39
	donde $\gamma = C_P/C_V$	18.36
7. Trabajo realizado por un gas	$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV = C_V\, \Delta T - Q_{in}$	18.10, 18.15 y 18.18
Isométrico	$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV = 0 \qquad V_f = V_i$	
Isobárico	$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV = -P\int_{V_i}^{V_f} dV = -P\, \Delta V$	
Isotermo	$W_{isotermo} = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV = -nRT\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$	18.17
Adiabático	$W_{adiabático} = C_V\, \Delta T$	18.40
8. Teorema de equipartición	El teorema de equipartición establece que cuando un sistema está en equilibrio, existe una energía media de $\frac{1}{2}kT$ por molécula o de $\frac{1}{2}RT$ por mol asociada a cada grado de libertad.	
Fallo del teorema de equipartición	El teorema de equipartición no se cumple cuando la energía térmica (~ kT) que puede transferirse en las colisiones es menor que el espaciado energético ΔE entre los niveles de energía cuantizados. Por ejemplo, las moléculas de los gases monoatómicos no poseen movimiento de rotación porque el primer nivel de energía permitido no nulo es mucho mayor que kT.	
9. Ley de Dulong-Petit	El calor molar de la mayor parte de los sólidos es $3R$. Esto se deduce del teorema de equipartición, suponiendo que un átomo de sólido posee seis grados de libertad.	

Respuestas a las comprobaciones conceptuales

18.1 Un muelle comprimido en un rifle que lanza dardos se suelta y su energía interna aparece como energía cinética del dardo. El aire comprimido en un tanque se libera y ese aire se emplea para levantar un automóvil en una estación de servicio.

Respuestas a los problemas prácticos

18.1 30 °C

18.2 500 kJ

18.3 20,5 kJ

18.4 405 J

18.5 $V_i = 48{,}0$ L, $V_f = 61{,}1$ L, $W = 13{,}1$ atm · L = 1,33 kJ

18.6 (*a*) $M = 24{,}4$ g/mol. (*b*) El metal debe ser magnesio, cuya masa molar es 24,3 g/mol.

18.7 En un proceso cuasiestático, PV^{γ} = constante. Despejando V de la ley de los gases ideales, se obtiene $V = nRT/P$. Sustituyendo este valor en la ecuación nRT/P para PV^{γ}, resulta $P(nRT/P)^{\gamma}$ = constante o, si se prefiere, $T^{\gamma}/P^{\gamma-1}$ = constante$/(nR)$.

Problemas

En algunos problemas se dan más datos de los realmente necesarios; en otros pocos, deben aportarse algunos datos a partir de conocimientos generales, fuentes externas o estimaciones lógicas.

En los datos numéricos sin coma decimal se deben considerar significativos todos los dígitos, incluidos los ceros a la derecha del último diferente de cero.

Utilizar v = 343 m/s para la velocidad del sonido en el aire a menos que se indique lo contrario.

- • Concepto simple, un solo paso, relativamente fácil
- •• Nivel intermedio, puede exigir síntesis de conceptos
- ••• Desafiante, para alumnos avanzados
- SSM La solución se encuentra en el *Manual de soluciones*

Los problemas consecutivos que están sombreados son problemas relacionados.

PROBLEMAS CONCEPTUALES

1 • Un cuerpo A posee una masa doble que la de otro cuerpo B y su calor específico es también el doble. Si a ambos se les suministra la misma cantidad de calor, ¿qué relación existe entre los cambios experimentados por sus respectivas temperaturas? (*a*) $\Delta T_A = 4\Delta T_B$, (*b*) $\Delta T_A = 2\Delta T_B$, (*c*) $\Delta T_A = \Delta T_B$, (*d*) $\Delta T_A = \frac{1}{2}\Delta T_B$, (*e*) $\Delta T_A = \frac{1}{4}\Delta T_B$.

2 • Un bloque A tiene una masa que es doble de la del bloque B. El cambio de temperatura del bloque A es igual al del bloque B cuando ambos absorben iguales cantidades de calor. Se deduce que sus calores específicos están relacionados de la forma (*a*) $c_A = 2c_B$, (*b*) $2c_A = c_B$, (*c*) $c_A = c_B$, (*d*) ninguna de las anteriores.

3 • El calor específico del aluminio es más del doble que el del cobre. En un calorímetro que contiene agua a 40 °C se introducen simultáneamente masas idénticas de cobre y aluminio, ambas a 20 °C. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, (*a*) el aluminio está a mayor temperatura que el cobre, (*b*) el aluminio ha absorbido menos energía que el cobre, (*c*) el aluminio ha absorbido más energía que el cobre, (*d*) ambas afirmaciones (*a*) y (*c*) son correctas. SSM

4 • Un bloque de cobre está en una olla de agua hirviendo y tiene una temperatura de 100 °C. Se saca el bloque del agua hirviendo y se coloca inmediatamente en un recipiente aislado lleno con una cantidad de agua a una temperatura de 20 °C y la misma masa que el bloque de cobre. (La capacidad calorífica del recipiente aislado es despreciable.) La temperatura final estará más próxima a (*a*) 40 °C, (*b*) 60 °C, (*c*) 80 °C.

5 • Se vierte en un recipiente aislado una cierta cantidad de agua a 100 °C y una cantidad igual de agua a 20 °C. La temperatura final de la mezcla será (*a*) 60 °C, (*b*) menor que 60 °C, (*c*) mayor que 60 °C.

6 • Se vierte en un recipiente aislado agua a 100 °C y unos cubitos de hielo a 0 °C. La temperatura final de la mezcla será (*a*) 50 °C, (*b*) menor que 50 °C, pero mayor que 0 °C, (*c*) 0 °C, (*d*) a partir de la información dada no se puede saber la temperatura final.

7 • Se vierte en un recipiente aislado agua a 100 °C y unos cubitos de hielo a 0 °C. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, se observa algo de hielo flotando en el agua. La temperatura final de la mezcla es (*a*) superior a 0 °C, (*b*) inferior a 0 °C, (*c*) 0 °C, (*d*) a partir de la información dada no se puede saber la temperatura final.

8 • El experimento de Joule, que establece el equivalente mecánico del calor, implica la conversión de energía mecánica en energía interna. Dar algunos ejemplos cotidianos de la conversión de energía interna de un sistema en energía mecánica.

9 • ¿Puede un gas absorber calor sin modificar su energía interna? Si es así, dar un ejemplo. Si no, dar una explicación.

10 • En la ecuación $\Delta E_{int} = Q + W$ (enunciado formal del primer principio de la termodinámica), las magnitudes Q y W representan (*a*) el calor suministrado al sistema y el trabajo realizado por el sistema; (*b*) el calor suministrado al sistema y el trabajo realizado sobre el sistema; (*c*) el calor liberado por el sistema y el trabajo realizado por el sistema; (*d*) el calor liberado por el sistema y el trabajo realizado sobre el sistema.

11 • Un gas real se enfría en una expansión libre, mientras que un gas ideal no varía su temperatura. Dar una explicación. SSM

12 • Un recipiente aislado está dividido en dos partes iguales por un tabique delgado. En una de las mitades se hace el vacío y en la otra se encierra un gas ideal a una atmósfera de presión y 300 K. Se perfora el tabique y el equilibrio se restablece rápidamente. En el equilibrio, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es correcta? (*a*) La presión del gas es 0,5 atm y la temperatura 150 K. (*b*) La presión del gas es 1 atm y la temperatura 150 K. (*c*) La presión del gas es 0,5 atm y la temperatura 300 K. (*d*) Ninguna de las anteriores.

13 • Un gas está formado por iones que se repelen entre sí. El gas experimenta una expansión libre sin intercambio de calor ni trabajo realizado. ¿La temperatura del gas, aumenta, disminuye o permanece constante durante el proceso? Explique su respuesta.

14 • Dos globos de goma llenos de gas tienen inicialmente el mismo volumen en el fondo de un lago oscuro y frío. La temperatura del agua disminuye al aumentar la profundidad. Un globo asciende rápidamente y se expande de manera adiabática a medida que sube. El otro globo asciende más lentamente y su expansión es isotérmica. La presión de cada globo permanece igual a la presión del agua justo cerca del globo. ¿Qué globo tiene mayor volumen al alcanzar la superficie del lago? Explique su respuesta.

15 • Un gas cambia cuasiestáticamente su estado de A a C (figura 18.21). El trabajo realizado por el gas es (*a*) máximo en la trayectoria A → B → C, (*b*) mínimo en la trayectoria A → C, (*c*) máximo en la trayectoria A → D → C, (*d*) el mismo en las tres trayectorias.

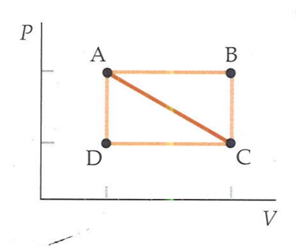


FIGURA 18.21 Problema 15

16 • Cuando un gas ideal se somete a un proceso adiabático, (*a*) el sistema no realiza trabajo, (*b*) no se suministra calor al sistema, (*c*) la energía interna permanece constante, (*d*) el calor suministrado al sistema es igual al trabajo realizado por el sistema.

17 • Verdadero o falso:

(*a*) Cuando un sistema puede ir de un estado 1 a un estado 2 a través de diversos procesos, la cantidad de calor absorbido por el sistema será la misma para todos los procesos.

(*b*) Cuando un sistema puede ir de un estado 1 a un estado 2 a través de diversos procesos, la cantidad de trabajo realizado sobre el sistema será el mismo para todos los procesos.

(*c*) Cuando un sistema puede ir de un estado 1 a un estado 2 a través de diversos procesos, la variación de energía interna del sistema será la misma para todos los procesos.

(*d*) La energía interna de una determinada cantidad de gas ideal depende sólo de su temperatura absoluta.

(*e*) Un proceso cuasiestático es un proceso en el cual el sistema nunca se encuentra lejos del equilibrio.

(*f*) Para toda sustancia que se expansiona al calentarse, C_P es mayor que C_V.

18 • El volumen de una muestra de gas permanece constante mientras su presión aumenta. (*a*) La energía interna del sistema no varía. (*b*) El sistema realiza trabajo. (*c*) El sistema no absorbe calor. (*d*) La variación de energía interna del sistema es igual al calor absorbido por el sistema. (*e*) Ninguna de las respuestas anteriores.

19 •• Cuando un gas ideal experimenta un proceso isotermo, (*a*) ningún trabajo es realizado por el sistema, (*b*) no se suministra calor al sistema, (*c*) el calor suministrado al sistema es igual a la variación de energía interna, (*d*) el calor suministrado al sistema es igual al trabajo realizado por éste.

20 •• Considerar las siguientes series de procesos cuasiestáticos que experimenta un sistema: (*1*) una expansión adiabática, (*2*) una expansión isoterma, (*3*) una compresión adiabática, y (*4*) una compresión isoterma que devuelve el sistema a su estado original. Dibujar la serie de procesos en un diagrama *PV*, y a continuación dibujar los procesos en un diagrama *VT* (en el que el volumen se exprese como una función de la temperatura).

21 • Un cilindro encierra un gas ideal a presión P y volumen V. A lo largo de un proceso adiabático cuasiestático, el gas se comprime hasta que su volumen se hace $V/2$. Entonces, en un proceso isotermo cuasiestático, el gas se expande hasta que su volumen vuelve a tener el valor V. ¿Qué clase de proceso devolverá el sistema a su estado inicial? Dibujar una gráfica del ciclo. SSM

22 •• El metal A es más denso que el metal B. ¿Cuál cabría esperar que tuviese una mayor capacidad calorífica por unidad de masa, el metal A o el metal B? ¿Por qué?

23 •• Un gas ideal experimenta un proceso durante el cual $P\sqrt{V}$ = constante y el volumen del gas decrece. ¿Qué ocurre con la temperatura?, ¿aumenta, disminuye o permanece constante durante el proceso? Explique su respuesta.

ESTIMACIONES Y APROXIMACIONES

24 • **Aplicación a la ingeniería, Póngalo en su contexto** Durante las primeras etapas del diseño de una moderna planta de producción eléctrica, usted tiene a su cargo al equipo de ingenieros medioambientales. La nueva planta se ha de emplazar en el océano y empleará para refrigerar agua del océano. La planta producirá electricidad con una potencia de 1,00 GW. Como la planta tendrá un rendimiento de 1/3 (típico de las más modernas plantas), el calor se cederá al agua de refrigeración a una tasa de 2,00 GW. Si las normas medioambientales exigen que sólo el agua con un incremento de temperatura de 15 °F o menor puede ser devuelta al océano, hacer una estimación de la tasa de flujo (en kg/s) del agua de refrigeración a través de la planta.

25 •• Un horno "típico" de microondas consume una potencia de unos 1200 W. Hacer una estimación de lo que tardaría en hervir una taza de agua en el microondas suponiendo que el 50% de la potencia consumida se emplea en calentar el agua. ¿Concuerda esta estimación con la experiencia cotidiana? SSM

26 •• Una prueba del calentamiento que experimenta un gas en una compresión adiabática comporta colocar unos trocitos de papel en un gran tubo de ensayo que se cierra entonces con un pistón. Si el pistón comprime el aire atrapado muy rápidamente, el papel arderá. Suponiendo que el punto de ignición del papel es 451 °F, hacer una estimación del factor en qué se ha de reducir el volumen del aire atrapado por el pistón para que funcione esta prueba.

27 •• Hay un pequeño cambio en el volumen de un líquido al calentarlo a presión constante. Utilizar los siguientes datos del agua para hacer una estimación de lo que constituye este cambio de volumen en la capacidad calorífica del agua entre 4 °C y 100 °C: la densidad del agua a 4 °C y 1,00 atm de presión es 1,000 g/cm^3; la densidad del agua líquida a 100 °C y 1,00 atm de presión es 0,9584 g/cm^3.

CAPACIDAD CALORÍFICA, CALOR ESPECÍFICO, CALOR LATENTE

28 • **Aplicación a la ingeniería, Póngalo en su contexto** Diseñe una casa solar que contenga 10^5 kg de hormigón (calor específico = 1,00 kJ/kg · K). ¿Cuánto calor cederá el hormigón cuando se enfríe de 25 a 20 °C?

29 • ¿Cuánto calor deben absorber 60,0 g de hielo a −10,0 °C para transformarse en 60,0 g de agua líquida a 40,0 °C? SSM

30 •• ¿Qué cantidad de calor se desprende cuando 100 g de vapor de agua a 150 °C se enfrían y congelan produciendo 100 g de hielo a 0 °C? (Tomar para el calor específico del vapor el valor 2,01 kJ/kg · K.)

31 •• Un trozo de 50 g de aluminio a 20 °C se enfría a – 196 °C colocándolo en un recipiente grande con nitrógeno líquido a esa temperatura. ¿Cuánto nitrógeno se vaporizará? (Suponer que el calor específico del aluminio es constante e igual a 0,90 kJ/kg · K.)

32 •• **Aplicación a la ingeniería, Póngalo en su contexto** Suponga que está supervisando fundiciones de plomo para la industria de la construcción. En cada proceso de fundición, uno de sus trabajadores echa 0,500 kg de plomo fundido, que tiene una temperatura de 327 °C, en una cavidad de un gran bloque de hielo a 0 °C. ¿Cuánta agua líquida cree usted que se extraería por hora si hay 100 trabajadores capaces de hacer en promedio un proceso de fundición cada 10 minutos?

CALORIMETRÍA

33 • **Aplicación a la ingeniería, Póngalo en su contexto** Mientras pasaba el verano en la granja de mi tío, estuve una semana de aprendiz con el herrador, que hacía y ajustaba las herraduras. Observaba cómo enfriaba una herradura después de golpearla en caliente y hacerla flexible hasta el tamaño y forma adecuados. Supóngase que una herradura de hierro de 750 g se saca del fuego, se moldea y, a una temperatura de 650 °C, se introduce en un balde de agua de 25,0 L y una temperatura de 10,0 °C. ¿Cuál es la temperatura final del agua una vez que la herradura y el agua hayan alcanzado el equilibrio? No tener en cuenta cualquier calentamiento del balde y suponer que el calor específico del hierro es 460 J/(kg · K). SSM

34 • El calor específico de cierto metal se determina midiendo la variación de temperatura que tiene lugar cuando un trozo del metal se calienta y luego se sitúa en un recipiente aislado construido del mismo material y que contiene agua. El trozo de metal posee una masa de 100 g y una temperatura inicial de 100 °C. El recipiente posee una masa de 200 g y contiene 500 g de agua a una temperatura inicial de 20,0 °C. La temperatura final es 21,4 °C. ¿Cuál es el calor específico del metal?

35 •• **APLICACIÓN BIOLÓGICA** En sus muchas participaciones en el Tour de Francia, el campeón ciclista Lance Armstrong consumía una potencia media de 400 W, durante 5 horas diarias a lo largo de 20 días. ¿Qué cantidad de agua, inicialmente a 24 °C, podría llevarse hasta su punto de ebullición si se aprovechase completamente toda esa energía?

36 •• Un vaso de vidrio de 25 g contiene 200 mL de agua a 24 °C. Si echamos en el vaso dos cubos de hielo de 15 g cada uno a la temperatura de – 3 °C, ¿cuál es la temperatura final de la mezcla? Despreciar la conducción térmica entre el vaso y la habitación.

37 •• Un trozo de hielo de 200 g a 0 °C se introduce en 500 g de agua a 20 °C. El sistema se encuentra en un recipiente de capacidad calorífica despreciable y aislado del exterior. (*a*) ¿Cuál es la temperatura final de equilibrio del sistema? (*b*) ¿Qué cantidad de hielo se funde? SSM

38 •• En un balde que contiene una mezcla de hielo y agua con una masa total de 1,2 kg se deja caer un bloque de cobre de 3,5 kg a una temperatura de 80 °C. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, la temperatura del agua es 8,0 °C. ¿Cuánto hielo existía en el balde antes de que el bloque de cobre se situara en él? (Despreciar la capacidad calorífica del balde.)

39 •• Una vasija bien aislada contiene 150 g de hielo a 0 °C. (*a*) Si se introducen en su interior 20 g de vapor a 100 °C, ¿cuál es la temperatura final de equilibrio del sistema? (*b*) ¿Queda algo de hielo?

40 •• Un calorímetro de capacidad calorífica despreciable contiene 1 kg de agua a 303 K y 50 g de hielo a 273 K. (*a*) Hallar la temperatura final, T. (*b*) Resolver el mismo problema para una masa de hielo de 500 g.

41 •• Un calorímetro de aluminio de 200 g contiene 500 g de agua a 20 °C. Dentro del recipiente se introduce un trozo de hielo de 100 g enfriado a – 20 °C. (*a*) Determinar la temperatura final del sistema suponiendo que no hay pérdidas caloríficas (para el calor específico del hielo tómese el valor 2,0 kJ/kg · K). (*b*) Se añade un segundo trozo de hielo de 200 g a – 20 °C. ¿Cuánto hielo queda en el sistema, una vez que se ha alcanzado el equilibrio? (*c*) ¿Sería distinta la respuesta al apartado (*b*) si ambos trozos se agregaran al mismo tiempo?

42 •• Para determinar el calor específico de un bloque de 100 g de un material se introduce en un calorímetro de cobre de 25 g que contiene 60 g de agua. El sistema se encuentra inicialmente a 20 °C. A continuación, se añaden 120 mL de agua a 80 °C al vaso calorimétrico. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, la temperatura del agua es 54 °C. Determinar el calor específico del bloque.

43 •• Un trozo de cobre de 100 g se calienta en un horno a una temperatura t_C. Se introduce luego el cobre en un calorímetro de cobre de 150 g que contiene 200 g de agua. La temperatura inicial del agua y el calorímetro es 16 °C y la temperatura final después de que se establezca el equilibrio es 38 °C. Cuando se pesan el calorímetro y su contenido se observa que se han evaporado 1,2 g de agua. ¿Cuál era la temperatura t_C? SSM

44 ••• Un calorímetro de 200 g de aluminio contiene 500 g de agua a 20,0 °C. Unos perdigones de aluminio con una masa igual a 300 g se calientan a 100,0 °C y se introducen a continuación en el calorímetro. Hallar la temperatura final del sistema suponiendo que no se transfiere calor al medio.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

45 • Un gas diatómico realiza 300 J de trabajo y absorbe 2,5 kJ de calor. ¿Cuál es la variación de energía interna experimentada por el gas?

46 • Si un gas absorbe 1,67 MJ de calor mientras realiza 800 kJ de trabajo, ¿cuál es la variación de la energía interna del gas?

47 • Si un gas absorbe 84 J de calor mientras está realizando 30 J de trabajo, ¿cuál es el cambio en la energía interna del gas?

48 •• Una bala de plomo inicialmente a 30 °C se funde al golpear un blanco. Suponiendo que toda la energía cinética inicial de la bala se convierte en energía interna de la misma, calcular su velocidad en el momento del impacto.

49 •• Es posible calentarse las manos en un día frío frotándolas una contra la otra. (*a*) Suponer que el coeficiente de rozamiento entre las manos es 0,5 y que pueden frotarse con una velocidad media de 35 cm/s, mientras las manos se ejercen una fuerza normal de 35 N entre ellas. ¿Con qué ritmo se genera calor? (*b*) Suponer además que la masa de cada mano es aproximadamente de 350 g, que el calor específico de las mismas es del orden de 4 kJ/kg · K y que todo el calor generado se utiliza para elevar la temperatura de las manos. ¿Durante cuánto tiempo habrá que frotarse las manos para conseguir un incremento de temperatura de 5 °C?

TRABAJO Y DIAGRAMA *PV* DE UN GAS

En los problemas 50 a 53, el estado inicial de 1 mol de un gas ideal es $P_1 = 3{,}00$ atm, $V_1 = 1{,}00$ L y $E_{int\,1} = 456$ J, y su estado final es $P_2 = 2{,}00$ atm, $V_2 = 3{,}00$ L y $E_{int\,2} = 912$ J.

50 • El gas se deja expansionar a presión constante hasta un volumen de 3 L. Entonces se enfría a volumen constante hasta que su presión es de 2 atm. (*a*) Representar este proceso en un diagrama *PV* y determinar el trabajo realizado por el gas. (*b*) Hallar el calor absorbido durante este proceso.

51 • El gas se enfría primero a volumen constante hasta que alcanza su presión final. Se deja entonces expansionar a presión constante hasta que alcanza su volumen final. (*a*) Representar este proceso en un diagrama *PV* y determinar el trabajo realizado por el gas. (*b*) Hallar el calor absorbido durante este proceso. SSM

52 •• El gas se expansiona isotérmicamente hasta alcanzar su volumen final y una presión de 1,00 atm. Se calienta entonces a volumen constante hasta alcanzar su presión final. (*a*) Representar este proceso en un diagrama *PV* y calcular el trabajo realizado por el gas. (*b*) Determinar el calor absorbido durante este proceso.

53 •• El gas se calienta y se le permite expandirse de tal forma que el gas sigue una línea recta en el diagrama *PV* desde el estado inicial al estado final. (*a*) Representar este proceso en un diagrama *PV* y calcular el trabajo realizado por el gas. (*b*) Hallar el calor absorbido en este proceso.

54 •• En este problema, 1,00 mol de un gas diluido tiene inicialmente una presión igual a 1,00 atm, un volumen igual a 25,0 L y una energía interna de 456 J. Como el gas se calienta lentamente, la línea que representa su estado en un diagrama *PV* sigue una recta hasta el estado final. El gas tiene ahora una presión de 3,00 atm, un volumen de 75,0 L y una energía interna de 912 J. Hallar el trabajo realizado y el calor absorbido por el gas.

55 •• En este problema, 1,00 mol de gas se calienta mientras su volumen varía, de modo que $T = AP^2$, siendo A una constante. La temperatura cambia de T_0 a $4T_0$. Determinar el trabajo realizado por el gas.

56 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA, PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Un spray para pintar casi vacío contiene todavía una cantidad residual del propulsor: 0,020 moles de gas nitrógeno. La etiqueta del recipiente advierte claramente: "No Eliminar por Incineración". (*a*) Dar una explicación de esta advertencia y dibujar el diagrama *PV* del gas si, en realidad, el recipiente está expuesto a una temperatura elevada. (*b*) Suponer que se nos encarga hacer un ensayo al recipiente. El fabricante asegura que puede resistir una presión interna de 6,00 atm antes de romperse. El recipiente está inicialmente a temperatura ambiente y presión atmosférica en el laboratorio de ensayos. Se empieza calentándolo mediante un elemento calefactor que tiene una potencia de salida de 200 W. Recipiente y elemento calefactor están en un horno aislado, y se supone que el 1% del calor liberado por el calefactor es absorbido por el gas del spray. ¿Cuánto tendría que esperar encendido el calefactor antes de que el spray se rompiese?

57 •• Un gas ideal inicialmente a 20 °C y 200 kPa ocupa un volumen de 4 L. Experimenta una expansión isoterma cuasiestática hasta que su presión se reduce a 100 kPa. Calcular (*a*) el trabajo realizado por el gas y (*b*) el calor suministrado al gas durante la expansión. SSM

CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES Y TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN

58 • La capacidad calorífica a volumen constante de cierto gas monoatómico es 49,8 J/K. (*a*) Determinar el número de moles de gas. (*b*) ¿Cuál es la energía interna de este gas a $T = 300$ K? (*c*) ¿Cuál es la capacidad calorífica a presión constante?

59 •• La capacidad calorífica a presión constante de una cierta cantidad de un gas diatómico es 14,4 J/K. (*a*) Hallar el número de moles del gas. (*b*) ¿Cuál es la energía interna del gas a $T = 300$ K? (*c*) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar de este gas a volumen constante? (*d*) ¿Cuál es la capacidad calorífica de este gas a volumen constante? SSM

60 •• (*a*) Calcular los calores específicos por unidad de masa del aire a volumen constante y a presión constante. Suponer una temperatura de 300 K y una presión de 105 N/m². Considerar asimismo que el aire se compone de un 74% de moléculas de N_2 (peso molecular 28 g/mol) y de un 26% de moléculas de O_2 (peso molecular 32 g/mol), y que ambos componentes son gases ideales. (*b*) Comparar el resultado con el valor de 1,032 J/g · K recogido en el *Handbook of Chemistry and Physics* para la capacidad calorífica a presión constante.

61 •• Un mol de un gas ideal diatómico se calienta a volumen constante desde 300 K a 600 K. (*a*) Determinar el incremento de energía interna, el trabajo realizado y el calor absorbido. (*b*) Determinar estas mismas magnitudes si el gas se calienta de 300 a 600 K a presión constante. Utilizar el primer principio de la termodinámica y los resultados obtenidos en el apartado (*a*) para calcular el trabajo realizado. (*c*) Calcular directamente el trabajo realizado en el apartado (*b*). Obtenerlo por integración de la ecuación $dW = P\,dV$.

62 •• Un gas diatómico está confinado en un recipiente cerrado de volumen V_0 a una presión P_0. El gas se calienta hasta que su presión se triplica. ¿Qué cantidad de calor Q debe transferirse al gas para que su presión se triplique?

63 •• En este problema, 1,00 mol de aire está confinado en un cilindro provisto de un pistón. El aire confinado se mantiene a una presión constante de 1,00 atm e inicialmente está encerrado en un cilindro mediante un pistón a la temperatura de 0 °C. El volumen inicial ocupado por el gas es V_0. Determinar el volumen de gas V_0 después de suministrarle 13 200 J de calor.

64 •• La capacidad calorífica de una determinada cantidad de un gas particular a presión constante es mayor que la correspondiente a volumen constante en 29,1 J/K. (*a*) ¿Cuántos moles de gas se tienen? (*b*) Si el gas es monoatómico, ¿qué valor tienen C_V y C_P? (*c*) ¿Cuáles son los valores de C_V y C_P a temperatura ambiente normal?

65 •• El dióxido de carbono (CO_2) a 1 atm de presión y una temperatura de –78,5 °C sublima directamente desde un estado sólido a uno gaseoso, sin pasar por una fase líquida. ¿Cuál es el cambio que se produce en la capacidad calorífica (a presión constante) por mol de CO_2 cuando tiene lugar la sublimación? Suponer que las moléculas del gas pueden girar pero no vibrar. ¿Es positivo o negativo el cambio en la capacidad calorífica en la sublimación? La molécula de CO_2 aparece representada en la figura 18.22. SSM

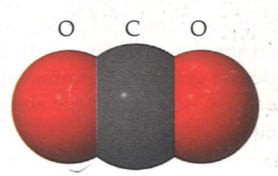


FIGURA 18.22 Problema 65

66 •• Un mol de un gas ideal monoatómico se encuentra inicialmente a 273 K y 1 atm. (*a*) ¿Cuál es su energía interna inicial? (*b*) Determinar su energía interna final y el trabajo realizado por el gas cuando se suministran 500 J de calor a presión constante. (*c*) Determinar las mismas magnitudes cuando los 500 J de calor se suministran a volumen constante.

67 •• Hacer una lista de todos los grados de libertad posibles de una molécula de agua y hacer una estimación de la capacidad calorífica del agua muy por encima de su punto de ebullición. (Ignorar el hecho de que la molécula pudiera disociarse a altas temperaturas.) Reflexionar detenidamente sobre todos los distintos modos de que dispone una molécula de agua para vibrar.

CAPACIDADES CALORÍFICAS DE SÓLIDOS Y LEY DE DULONG-PETIT

68 • La ley de Dulong-Petit se utilizó originalmente para determinar la masa molecular de una sustancia a partir de sus capacidades caloríficas medidas. Sabiendo que el calor específico de un sólido dado es de 0,447 kJ/kg · K, (*a*) calcular su masa molecular. (*b*) ¿De qué elemento se trata?

EXPANSIÓN ADIABÁTICA CUASIESTÁTICA DE UN GAS

69 •• Una muestra de 0,500 mol de un gas ideal monoatómico a una presión de 400 kPa y una temperatura de 300 K se expansiona hasta que la presión ha disminuido a 160 kPa. Determinar la temperatura y volumen finales, el trabajo realizado y el calor absorbido por el gas si la expansión es (*a*) isoterma y (*b*) adiabática. SSM

70 •• Una muestra de 0,500 mol de un gas ideal diatómico a una presión de 400 kPa y una temperatura de 300 K se expansiona hasta que la presión ha disminuido a 160 kPa. Determinar la temperatura y volumen finales, el trabajo realizado y el calor absorbido por el gas si la expansión es (*a*) isoterma y (*b*) adiabática.

71 •• Una muestra de 0,500 mol de gas helio se expande adiabática y cuasiestáticamente desde una presión inicial de 5 atm y una temperatura de 500 K hasta una presión final de 1 atm. Calcular (*a*) la temperatura final, (*b*) el volumen final, (*c*) el trabajo realizado por el gas y (*d*) la variación de energía interna del gas.

PROCESOS CÍCLICOS

72 •• Un mol de gas N_2 se mantiene a 20 °C y 5 atm. Se deja expansionar adiabática y cuasiestáticamente hasta que su presión se iguala a 1 atm. Entonces se calienta a presión constante hasta que su temperatura es de nuevo de 20 °C. Una vez que ha alcanzado la temperatura de 20 °C, se calienta a volumen constante hasta que su presión es de nuevo 5 atm. Se comprime entonces a presión constante hasta volver a su estado original. (*a*) Dibujar un diagrama *PV* mostrando cada etapa del ciclo. (*b*) A partir de este gráfico, determinar el trabajo realizado por el gas en todo el ciclo. (*c*) ¿Cuánto calor fue absorbido o cedido por el gas en el ciclo completo?

73 •• Un mol de un gas ideal diatómico se deja expandir a lo largo de la recta que va de 1 a 2 en el diagrama *PV* de la figura 18.23. A continuación, se comprime isotérmicamente desde 2 hasta 1. Calcular el trabajo total realizado sobre el gas durante este ciclo. SSM

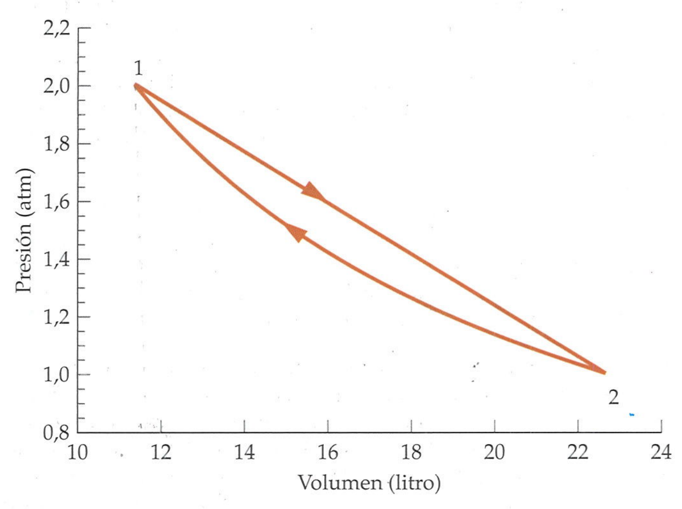


FIGURA 18.23 Problema 73

74 •• Una muestra de 2,00 moles de un gas ideal monoatómico tiene una presión inicial de 2,00 atm y un volumen inicial de 2,00 L. El gas recorre el siguiente ciclo cuasiestático: se expande isotérmicamente hasta un volumen de 4,00 L. A continuación, se calienta a volumen constante hasta que tiene una presión de 2,00 atm. Entonces se enfría a presión constante hasta que vuelve a su estado inicial. (*a*) Representar este ciclo en un diagrama *PV*. (*b*) Hallar la temperatura al final de cada parte del ciclo. (*c*) Calcular el calor absorbido y el trabajo realizado por el gas durante cada parte del ciclo.

75 ••• En el punto D de la figura 18.24, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal monoatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama *PV* es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C. Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos DABCD. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo. SSM

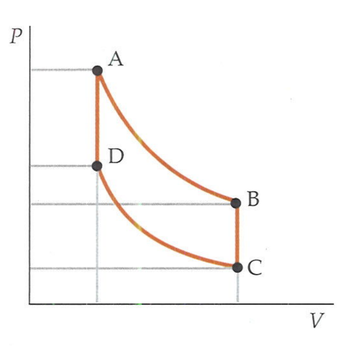


FIGURA 18.24 Problemas 75 y 76

76 ••• En el punto D de la figura 18.24, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama *PV* es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C. Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos DABCD. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.

77 ••• Una muestra de n moles de un gas ideal se encuentra inicialmente a la presión P_1, volumen V_1 y temperatura T_h. Experimenta una expansión isotérmica hasta que su presión y volumen son P_2 y V_2. Luego se expansiona adiabáticamente hasta que la temperatura es T_c y la presión y el volumen son P_3 y V_3. A continuación, se comprime isotérmicamente hasta alcanzar la presión P_4 y el volumen V_4, el cual está relacionado con el volumen inicial V_1 por $T_c V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1}$. El gas entonces se comprime adiabáticamente hasta recuperar su estado original. (*a*) Suponiendo que cada una de las etapas es cuasiestática, representar este ciclo en un diagrama *PV*. (Este ciclo se denomina ciclo de Carnot para un gas ideal.) (*b*) Demostrar que el calor absorbido Q_h durante la expansión isotérmica a T_h es $Q_h = nRT_h \ln(V_2/V_1)$. (*c*) Demostrar que el calor cedido Q_c por el gas durante la compresión isotérmica a T_c es $Q_c = nRT_c \ln(V_3/V_4)$. (*d*) Considerando que para una expansión adiabática $TV^{\gamma-1}$ es constante, demostrar que $V_2/V_1 = V_3/V_4$. (*e*) El rendimiento del ciclo de Carnot viene definido por el trabajo neto realizado por el gas, dividido por el calor absorbido Q_h por el gas. Teniendo en cuenta el primer principio de la termodinámica, demostrar que este rendimiento es $1 - Q_c/Q_h$. (*f*) Utilizando los resultados de los apartados previos de este problema, demostrar que $Q_c/Q_h = T_c/T_h$.

PROBLEMAS GENERALES

78 • En el proceso de compresión de un gas ideal diatómico hasta un quinto de su volumen inicial, se realiza un trabajo de 180 kJ sobre el gas. (*a*) Si esta compresión se realiza isotérmicamente a la temperatura ambiente (293 K), ¿cuánto calor libera el gas? (*b*) ¿Cuántos moles de gas hay en esta muestra?

79 • El diagrama *PV* de la figura 18.25 representa procesos realizados por 3 moles de un gas ideal monoatómico. El gas está inicialmente en el punto A. Las trayectorias AD y BC representan procesos isotérmicos. Si el sistema evoluciona hasta el punto C a lo largo de la trayectoria AEC, determinar (*a*) las temperaturas inicial y final, (*b*) el trabajo realizado por el gas y (*c*) el calor absorbido por el gas. SSM

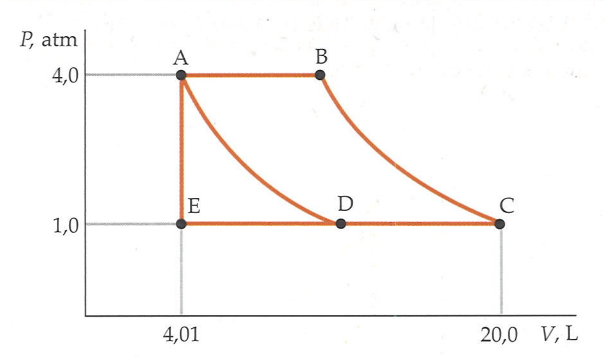


FIGURA 18.25 Problemas 79, 80, 81 y 82

80 •• El diagrama *PV* de la figura 18.25 representa procesos realizados por 3 moles de un gas ideal monoatómico. El gas está inicialmente en el punto A. Las trayectorias AD y BC representan procesos isotérmicos. Si el sistema evoluciona hasta el punto C a lo largo de la trayectoria ABC, determinar (*a*) las temperaturas inicial y final, (*b*) el trabajo realizado por el gas y (*c*) el calor absorbido por el gas.

81 •• El diagrama *PV* de la figura 18.25 representa procesos realizados por 3 moles de un gas ideal monoatómico. El gas está inicialmente en el punto A. Las trayectorias AD y BC representan procesos isotérmicos. Si el sistema evoluciona hasta el punto C a lo largo de la trayectoria ADC, determinar (*a*) las temperaturas inicial y final, (*b*) el trabajo realizado por el gas y (*c*) el calor absorbido por el gas.

82 •• Suponer que las trayectorias AD y BC de la figura 18.25 representan procesos adiabáticos. ¿Cuáles son entonces el trabajo realizado por el gas y el calor absorbido al seguir la trayectoria ABC?

83 •• **APLICACIÓN BIOLÓGICA, PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Como parte de un experimento de laboratorio, se evalúa el contenido en calorías de varios alimentos. Se supone que cuando se comen esos alimentos, el 100% de la energía liberada por ellos la absorbe nuestro cuerpo. Se quema una patata *chip* de 2,50 g y la llama resultante calienta un pequeño bote de aluminio lleno de agua. Después de quemar la patata, se mide su masa que es de 2,20 g. La masa del bote es 25,0 g, y el volumen del agua contenida en él es 15,0 mL. Si el aumento de temperatura del agua es 12,5 °C, ¿cuántas kilocalorías (1 kcal = 1 caloría alimenticia) hay en una ración de 150 g de estas patatas? Suponer que el bote de agua captura el 50,0% del calor liberado durante la combustión de la patata *chip*. Nota: *aunque el joule es la unidad SI que se elige en la mayoría de ias situaciones que describe la termodinámica, la industria alimentaria expresa habitualmente el consumo de energía durante el metabolismo en términos de la "caloría alimenticia", que es nuestra kilocaloría.* SSM

84 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Los motores diesel funcionan sin bujías, a diferencia de los motores de gasolina. El ciclo que efectúan los motores diesel implica la compresión adiabática del aire en un cilindro, y a continuación la inyección del combustible. Cuando se inyecta el combustible, si la temperatura del aire dentro del cilindro está por encima del punto de ignición, la mezcla combustible-aire se enciende. La mayor parte de los motores diesel tienen razones de compresión que van de 14:1 a 25:1. Para este intervalo de razones de compresión (que son las razones de máximo a mínimo volumen), ¿cuál es el intervalo de temperaturas máximas del aire en el cilindro, suponiendo que el aire entra en el cilindro a 35 °C? La mayoría de los modernos motores de gasolina tienen razones de compresión del orden de 8:1. Explicar por qué se requiere que el motor diesel disponga de un mejor (más eficaz) sistema de refrigeración que su equivalente de gasolina.

85 •• A temperaturas muy bajas, el calor específico de un metal viene dado por la expresión $c = aT + bT^3$. Para el cobre, $a = 0{,}0108$ J/kg · K^2 y $b = 7{,}62 \times 10^{-4}$ J/kg · K^4. (*a*) ¿Cuál es el calor específico del cobre a 4 K? (*b*) ¿Qué calor es necesario suministrar para calentar el cobre desde 1 a 3 K?

86 •• Determinar el trabajo que hay que realizar a la temperatura y presión estándares para comprimir 30,0 g de CO hasta un quinto de su volumen inicial si el proceso es (*a*) isotermo y (*b*) adiabático.

87 •• Determinar el trabajo que hay que realizar a la temperatura y presión estándares para comprimir 30,0 g de CO_2 hasta un quinto de su volumen inicial si el proceso es (*a*) isotermo y (*b*) adiabático.

88 •• Determinar el trabajo que hay que realizar a la temperatura y presión estándares para comprimir 30,0 g de argón hasta un quinto de su volumen inicial si el proceso es (*a*) isotermo y (*b*) adiabático.

89 •• Un sistema térmicamente aislado está formado por 1 mol de un gas ideal diatómico a 100 K y 2 moles de un sólido a 200 K separados por una pared aislante rígida. Determinar la temperatura de equilibrio del sistema al retirar la pared aislante suponiendo que el sólido cumple la ley de Dulong-Petit. SSM

90 •• Cuando un gas ideal sufre una variación de temperatura a volumen constante, su energía interna varía de acuerdo con la expresión $\Delta E_{int} = C_V \Delta T$. (*a*) Explicar por qué el resultado $\Delta E_{int} = C_V \Delta T$ es válido para un gas ideal incluso cuando cambia el volumen. (*b*) Utilizando esta fórmula, además de el primer principio de la termodinámica, demostrar que para un gas ideal $C_P = C_V + nR$.

91 •• Un cilindro aislado en el que se encuentra un pistón móvil para mantener la presión constante, contiene inicialmente 100 g de hielo a −10 °C. Se suministra calor al sistema a ritmo constante mediante un calentador de 100 W. Dibujar un gráfico que muestre la temperatura del contenido del cilindro en función del tiempo, comenzando en t_i, cuando la temperatura vale −10 °C, y terminando en t_f cuando la temperatura es 110 °C.

92 •• (*a*) En este problema, 2,00 moles de un gas ideal diatómico se expansionan adiabática y cuasiestáticamente. La temperatura inicial del gas es 300 K. El trabajo realizado por el gas durante la expansión es 3,5 kJ. ¿Cuál es la temperatura final del gas? (*b*) Comparar este resultado con el que se obtendría si el gas fuese monoatómico.

93 •• Un cilindro vertical adiabáticamente aislado está dividido en dos partes por medio de un pistón movible de masa *m*. Inicialmente, el pistón se mantiene en reposo. La parte superior se vacía y la parte inferior se llena con 1,00 mol de gas ideal diatómico a la temperatura de 300 K. Cuando se libera el pistón y el gas alcanza el equilibrio, el volumen ocupado por éste se ha reducido a la mitad. Determinar la temperatura final del gas.

94 ••• Según el modelo de Einstein de un sólido cristalino, la energía interna por mol viene dada por $U = (3N_A kT_E)/(e^{T_E/T} - 1)$, donde T_E es una temperatura característica llamada *temperatura de Einstein* y T es la temperatura del sólido en kelvins. Usar esta expresión para demostrar que la capacidad calorífica molar del sólido a volumen constante es

$$c'_V = 3R\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}$$

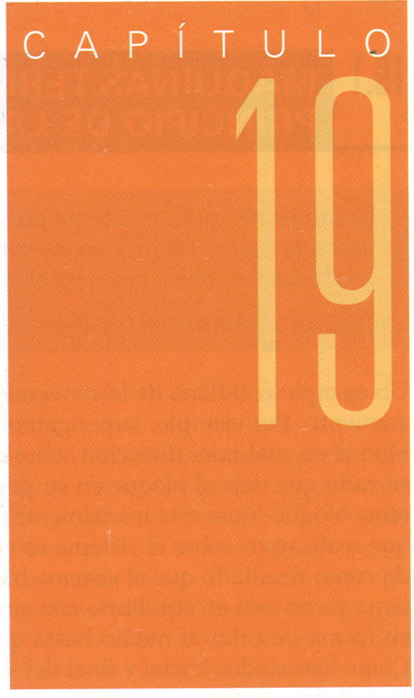
95 ••• (*a*) Utilizar el resultado del problema 94 para demostrar que en el límite $T \gg T_E$, el modelo de Einstein da la misma expresión para el calor específico que la ley de Dulong-Petit. (*b*) Para el diamante, T_E es aproximadamente 1060 K. Integrar numéricamente $dE_{int} = c'_v\, dT$ para hallar el aumento en la energía interna si 1,00 mol de diamante se calienta desde 300 K a 600 K. SSM

96 ••• Utilizar el resultado del modelo de Einstein del problema 94 para determinar la energía interna molar del diamante (T_E = 1060 K) a 300 K y 600 K, y de este modo el aumento de energía interna cuando se calienta el diamante desde 300 K a 600 K. Comparar el resultado con el del problema 95.

97 ••• En una expansión isoterma, un gas ideal a una presión inicial P_0 se expansiona hasta duplicar su volumen inicial V_0. (*a*) Hallar su presión después de la expansión. (*b*) Luego, el gas se comprime adiabática y cuasiestáticamete hasta su volumen original, en cuyo momento su presión vale 1,32 P_0. El gas, ¿es monoatómico, diatómico o poliatómico? (*c*) ¿Cómo varía en estos procesos la energía cinética de traslación del gas?

98 ••• Si se pincha un neumático, el aire del interior se irá escapando poco a poco. Suponer que el área del orificio es A, que el volumen del neumático es V, y que τ, el tiempo que tarda en salir del neumático casi todo el aire, puede expresarse en función de la razón A/V, la temperatura T, la constante de Boltzmann k y la masa inicial m de las moléculas del gas que llena el neumático. (*a*) De acuerdo con estas hipótesis, utilizar el análisis dimensional para hacer una estimación de τ. (*b*) Hacer uso del resultado obtenido en (*a*) para calcular de manera aproximada el tiempo que tardaría en desinflarse un neumático de automóvil que ha sufrido un pinchazo causado por un clavo.





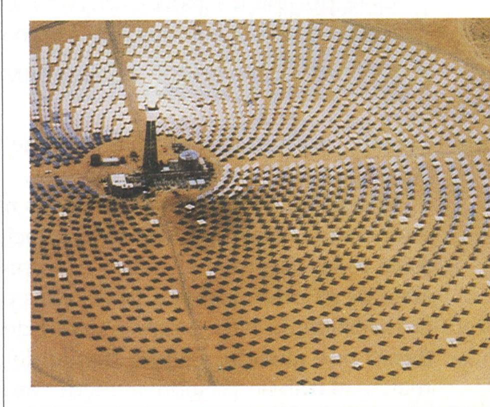
LOS SUBMARINISTAS LLEVAN TANQUES DE AIRE QUE LES PERMITEN PERMANECER SUMERGIDOS DURANTE LARGOS PERÍODOS DE TIEMPO. *(Paul Springett/Alamy.)*

Segundo principio de la termodinámica

? La probabilidad de que en un instante dado las moléculas de aire estén en la mitad del tanque opuesta al manguito de conexión es muy muy pequeña. ¿Cómo de pequeña es? (Véase el ejemplo 19.13.)

Con frecuencia, se recomienda que no derrochemos energía. Pero de acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la energía se conserva siempre. Entonces, ¿qué significa conservar la energía, si la cantidad total de energía del universo no cambia con independencia de lo que hagamos? El primer principio de la termodinámica no lo explica todo. La energía se conserva siempre, pero algunas formas de energía son más útiles que otras. La posibilidad o imposibilidad de conseguir energía que esté en condiciones de ser utilizada es el punto central del segundo principio de la termodinámica. Científicos e ingenieros están constantemente tratando de mejorar el rendimiento de las máquinas térmicas (dispositivos que transforman el calor en trabajo). En la industria eléctrica, los ingenieros se esfuerzan por lograr rendimientos más altos en la transformación en trabajo útil de la energía térmica liberada por la combustión de carbón, petróleo u otros combustibles fósiles y de la obtenida por la fisión de uranio y plutonio.

En este capítulo, examinamos el segundo principio de la termodinámica y su relación con las máquinas térmicas y los refrigeradores. Así mismo, consideramos una máquina térmica ideal, la máquina de Carnot. La irreversibilidad y la entropía también se analizan en cuanto se relacionan con la disponibilidad de la energía, el desorden y la probabilidad.



La energía solar se dirige directamente hacia el horno solar situado en el centro de esta distribución circular de reflectores en Barstow, California *(Sandia National Laboratory.)*

19.1 MÁQUINAS TÉRMICAS Y EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Es imposible que un sistema pueda extraer energía en forma de calor de una sola fuente térmica y convertirla completamente en trabajo sin que se produzcan cambios netos en el sistema o en el medio que le rodea.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA: ENUNCIADO DE KELVIN

Un ejemplo cotidiano de la conversión de trabajo en calor es el movimiento con rozamiento. Por ejemplo, supongamos que empleamos dos minutos en empujar un bloque en cualquier dirección sobre la superficie de una mesa siguiendo un camino cerrado que deja al bloque en su posición inicial. Supongamos también que el sistema bloque-mesa está inicialmente en equilibrio térmico con su entorno. El trabajo que realizamos sobre el sistema se convierte en energía interna del sistema, y esto da como resultado que el sistema bloque-mesa se caliente. En consecuencia, el sistema ya no está en equilibrio con el medio. Sin embargo, el sistema cederá energía en forma de calor al medio hasta que vuelva a estar en equilibrio térmico con él. Como los estados inicial y final del sistema son el mismo, según el primer principio de la termodinámica, la energía transmitida al medio en forma de calor debe ser igual al trabajo que hemos realizado sobre el sistema. El proceso inverso no ocurre nunca, es decir, un bloque y una mesa no se enfriarán nunca espontáneamente para convertir su energía interna en energía cinética que ponga en movimiento el bloque sobre la mesa. Sin embargo, si este sorprendente fenómeno se verificara, no violaría el primer principio de la termodinámica, ni ninguna otra ley física de las que hemos estudiado hasta ahora. Sin embargo, sí violaría el segundo principio de la termodinámica. Existe, pues, una falta de simetría en los papeles que desempeñan el calor y el trabajo que no resulta evidente a partir del primer principio. Esta falta de simetría está relacionada con el hecho de que algunos procesos son *irreversibles*.

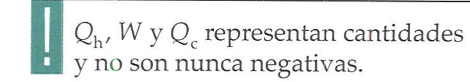
Existen muchos otros procesos irreversibles, aparentemente muy diferentes unos de otros, pero todos relacionados con el segundo principio. Por ejemplo, la conducción de calor es un proceso irreversible. Si colocamos un cuerpo caliente en contacto con otro frío, el calor fluirá del cuerpo caliente al cuerpo frío hasta que estén a la misma temperatura. Sin embargo, el proceso inverso no se presenta nunca. Dos cuerpos en contacto a la misma temperatura, permanecen a la misma temperatura. El calor no fluye de uno al otro, haciendo que uno de ellos se enfríe cada vez más mientras que el otro cada vez se calienta más. Este hecho experimental nos ofrece otro enunciado del segundo principio de la termodinámica.

Es imposible un proceso cuyo único resultado sea transferir energía en forma de calor de un objeto a otro más caliente.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA: ENUNCIADO DE CLAUSIUS

En este capítulo, demostraremos que los enunciados de Kelvin y de Clausius del segundo principio son equivalentes.

El estudio del rendimiento de las **máquinas térmicas** dio origen a los primeros enunciados claros del segundo principio de la termodinámica. Una máquina térmica es un dispositivo cíclico cuyo propósito es convertir la máxima cantidad posible de calor en trabajo. Todas ellas contienen una **sustancia de trabajo** (agua en la máquina de vapor, aire y vapor de gasolina en los motores de combustión interna) que absorbe de una fuente de alta temperatura una cantidad de calor Q_h, realiza el trabajo W sobre el medio que le rodea y cede el calor Q_c cuando vuelve a su estado inicial, donde Q_h, W y Q_c representan cantidades positivas.


Q_h, W y Q_c representan cantidades y no son nunca negativas.

Las primeras máquinas térmicas fueron máquinas de vapor, inventadas en el siglo XVIII para bombear el agua de las minas de carbón. Hoy en día, las máquinas de vapor se utilizan para generar electricidad. En una máquina de vapor típica se calienta agua a una presión muy elevada (normalmente hasta varios cientos de atmósferas) hasta

que se vaporiza dando vapor de agua a temperatura alta (del orden de 500 °C) (figura 19.1). El vapor se expande contra un pistón (o las palas de una turbina) realizando trabajo, escapa después a una temperatura mucho menor y se enfría aún más en el condensador, donde se le extrae calor para producir su condensación. A continuación, el agua se bombea e introduce de nuevo en la caldera, donde se calienta otra vez.

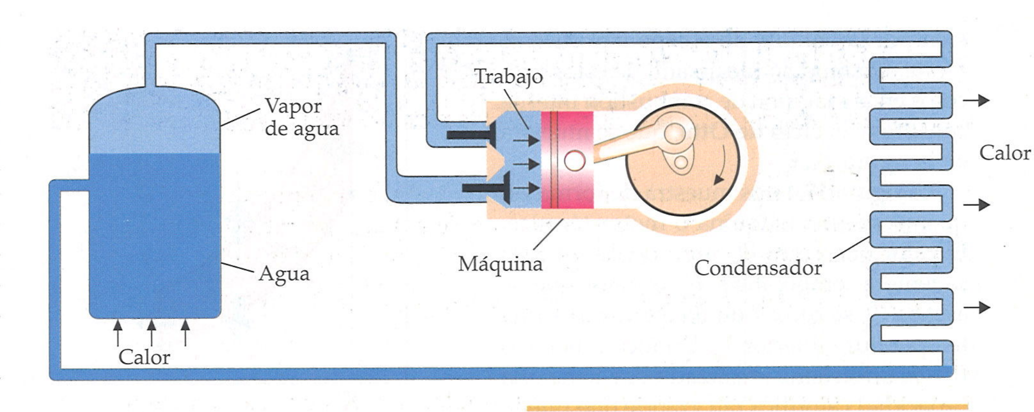


FIGURA 19.1 Esquema de una máquina de vapor. El vapor a alta presión procedente de la caldera realiza trabajo contra el pistón.

La figura 19.2 es un diagrama esquemático de otro tipo de máquina térmica. Es la máquina de combustión interna utilizada por la mayoría de los automóviles. Con la válvula de escape cerrada, una mezcla de vapor de gasolina y aire entra en la cámara de combustión a medida que el pistón se mueve hacia abajo en la fase de admisión. La mezcla se comprime después y explosiona por la acción de una chispa creada en la bujía. Los gases calientes se expansionan contra el pistón, que desciende en la llamada *fase de potencia*, realizando trabajo. Los gases se expulsan a continua-

Válvula de admisión abierta
Mezcla de aire y vapor de gasolina
Válvula de admisión
Válvula de escape
Una mezcla de gasolina y aire entra en la cámara de combustión cuando el émbolo se mueve hacia abajo
Fase de admisión
(1)

Bujía
Ambas válvulas cerradas
Cilindro
Pistón
Biela
Cigüeñal
El pistón se mueve después hacia arriba comprimiendo la mezcla para su ignición
Fase de compresión
(2)

Ambas válvulas cerradas
Cuando la gasolina se incendia, los gases resultantes se expanden
Ignición
(3)

Ambas válvulas cerradas
Los gases, al expandirse, desplazan el pistón hacia abajo. Es la fase de potencia
Fase de potencia
(4)

Válvula de escape abierta
Al tubo de escape
El pistón se mueve de nuevo hacia arriba para expulsar los gases de la combustión
Fase de expulsión
(5)

FIGURA 19.2 Máquina de combustión interna. En algunos motores de inyección, el carburante se inyecta directamente en el cilindro en lugar de hacerlo en la corriente de aire.

ción por la válvula de escape y el ciclo se repite. Un modelo idealizado de estos procesos en la máquina de combustión interna constituye el **ciclo de Otto**, que se muestra en la figura 19.3.

La figura 19.4 nos muestra de forma esquemática una máquina o motor térmico. El calor que entra Q_h procede de un foco caliente a temperatura T_h; el calor que se escapa Q_c se cede a un foco térmico a una temperatura inferior T_c. Un foco caliente o frío es un sistema idealizado que tiene una capacidad calorífica tan grande que puede absorber o ceder calor sin una variación apreciable de su temperatura. En la práctica, un combustible fósil que se quema suele actuar como foco de alta temperatura, y la atmósfera del entorno, o un lago, suelen actuar como focos de baja temperatura. La aplicación del primer principio de la termodinámica ($\Delta E_{int} = Q + W$) da

$$W = Q_h - Q_c \qquad 19.1$$

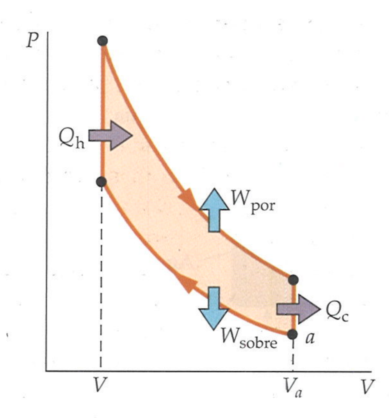


FIGURA 19.3 Ciclo de Otto correspondiente a una máquina de combustión interna. La mezcla de aire-gasolina entra en *a* y se comprime adiabáticamente hasta *b*. Entonces se calienta (por combustión) a volumen constante hasta *c*. La fase de potencia está representada por la expansión adiabática desde *c* a *d*. El enfriamiento a volumen constante desde *d* a *a* representa la expulsión de los gases quemados y la admisión de una nueva mezcla de aire-gasolina.

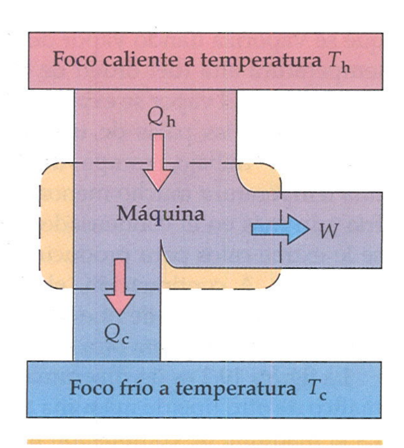


FIGURA 19.4 Representación esquemática de una máquina térmica. La máquina extrae calor Q_h de un foco caliente a temperatura T_h, realiza trabajo W, y elimina calor Q_c a un foco frío a temperatura T_c.

donde W es el trabajo realizado *por* la máquina en un ciclo completo, $Q_h - Q_c$ es la energía total en forma de calor transferida a la máquina durante un ciclo y ΔE_{int} es la variación de la energía interna de la máquina (incluyendo la sustancia de trabajo) también durante un ciclo. Como los estados inicial y final de la máquina en un ciclo completo coinciden, las energías internas inicial y final son iguales. Por lo tanto, $\Delta E_{int} = 0$.

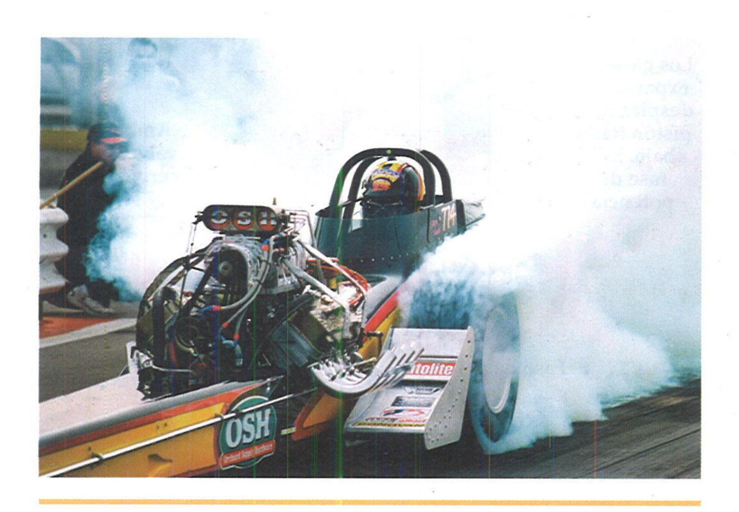
Se define el rendimiento ε como el cociente entre el trabajo realizado y el calor absorbido del foco caliente:

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \qquad 19.2$$

DEFINICIÓN: RENDIMIENTO DE UNA MÁQUINA TÉRMICA

! La palabra *cíclicamente* en este enunciado es importante, pues en un proceso no cíclico sí que es posible convertir el calor totalmente en trabajo.

Como normalmente el calor Q_h se obtiene quemando carbón, derivados del petróleo o algún otro tipo de combustible que cuestan dinero, las máquinas térmicas han de proyectarse para tener el mayor rendimiento posible. Los rendimientos de las máquinas térmicas tienen valores típicos del orden del 40 por ciento, mientras que los motores de combustión interna pueden alcanzar valores próximos al 50 por ciento. Con un rendimiento del 100% (ε = 1), todo el calor absorbido del foco caliente se convertiría en trabajo y el foco frío no recibiría ninguna cantidad de calor. Sin embargo, *es imposible construir una máquina térmica con un rendimiento del 100%*. Este resultado experimental es el **enunciado de la máquina térmica del segundo principio de la termodinámica**, el cual es equivalente al enunciado que se atribuye a Kelvin:



Con el fin de extraer calor del motor y reducir su temperatura, el *dragster* de la imagen dispone de un sistema de escape múltiple. *(© 2002 Robert Briggs.)*

> Es imposible que una máquina térmica funcione cíclicamente sin producir ningún otro efecto que extraer calor de un solo foco realizando una cantidad de trabajo exactamente equivalente.
>
> SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA: ENUNCIADO DE LA MÁQUINA TÉRMICA

Así ocurre, por ejemplo, cuando un gas ideal experimenta un proceso de expansión isoterma. Sin embargo, después de la expansión, el gas no se encuentra en su estado original. Para que el gas vuelva a su estado original, debe realizarse sobre él un trabajo y una parte de calor se pierde.

Esencialmente, el segundo principio nos dice que para realizar trabajo con la energía absorbida de un foco térmico, hemos de disponer de un foco más frío que absorba la energía que no utiliza la máquina para hacer trabajo. Si esto no fuese cierto, podríamos diseñar un barco que tuviese una máquina térmica propulsada simplemente por la energía en forma de calor extraída del océano. Desgraciadamente, este enorme depósito de energía no resulta utilizable para este uso, a no ser que se encuentre otro foco más frío que absorbiese calor de la máquina. (Teóricamente es posible que una máquina térmica funcione entre la superficie más caliente del agua del océano y el agua más fría a grandes profundidades, pero hasta ahora no ha surgido un proyecto práctico para utilizar esta diferencia de temperaturas.) Para convertir calor a una sola temperatura en energía que realiza trabajo (sin otros cambios en el foco o en la máquina), se ha de utilizar otro foco frío.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Cálculo del trabajo realizado por una máquina térmica que opera en un ciclo

PLANTEAMIENTO Una máquina térmica absorbe calor de un foco térmico a alta temperatura, realiza trabajo y cede calor al foco de baja temperatura. La conservación de la energía nos dice que, en cada ciclo, el calor absorbido por la máquina es igual al calor cedido por la máquina más el trabajo realizado. El rendimiento de una máquina térmica se define como el cociente entre trabajo realizado y el calor absorbido por la máquina a lo largo de un ciclo. La sustancia activa de la máquina es un gas ideal para prácticamente todos los cálculos de este texto.

SOLUCIÓN

1. Para un número entero de ciclos, la variación de energía interna es $\Delta E_{int} = 0$, de modo que $Q_h = W + Q_c$.
2. El rendimiento viene dado por $\varepsilon = W/Q_h$.
3. El trabajo durante una etapa del ciclo es $W_{paso} = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV$, donde $P = nRT/V$.
4. El calor absorbido por el gas durante una etapa viene dado por $C\,\Delta T$, donde C es la capacidad calorífica.

COMPROBACIÓN El trabajo realizado W debe ser igual a $Q_h - Q_c$ si la máquina completa un número entero de ciclos.

Ejemplo 19.1 Rendimiento de una máquina térmica

En cada ciclo, una máquina térmica absorbe 200 J de calor de un foco caliente, realiza trabajo y cede 160 J a un foco frío. ¿Cuál es su rendimiento?

PLANTEAMIENTO Utilizaremos la definición del rendimiento de una máquina térmica $\varepsilon = W/Q_h$ (ecuación 19.2).

SOLUCIÓN

1. El rendimiento es el cociente entre el trabajo realizado y el calor absorbido: $\varepsilon = \dfrac{W}{Q_h}$
2. El calor absorbido y el calor cedido se dan en el enunciado: $Q_h = 200\text{ J}$ y $Q_c = 160\text{ J}$
3. El trabajo realizado se deduce del primer principio: $W = Q_h - Q_c = 200\text{ J} - 160\text{ J} = 40\text{ J}$
4. Reemplazando Q_h y W por sus valores en la expresión de ε, se deduce el rendimiento: $\varepsilon = \dfrac{W}{Q_h} = \dfrac{40\text{ J}}{200\text{ J}} = 0{,}20 = \boxed{20\%}$

COMPROBACIÓN El rendimiento carece de dimensiones. En este ejemplo, W y Q_h se expresan en joules, de modo que el cociente es adimensional, como era de esperar.

PROBLEMA PRÁCTICO 19.1 Una máquina térmica posee un rendimiento del 35%. (*a*) ¿Cuánto trabajo realiza por ciclo si absorbe 150 J de calor del foco caliente por ciclo? (*b*) ¿Cuánto calor se transfiere al foco de baja temperatura en cada ciclo?

Ejemplo 19.2 El ciclo de Otto — *Inténtelo usted mismo*

(*a*) Determinar el rendimiento del ciclo de Otto indicado en la figura 19.3. (*b*) Expresar la respuesta en función del cociente de volúmenes $r = V_a/V_b$.

PLANTEAMIENTO (*a*) Para determinar ε, debemos conocer previamente Q_h y Q_c. La transferencia de calor tiene lugar solamente durante los dos procesos a volumen constante, $b - c$ y $d - a$. Conocidos Q_h y Q_c se puede determinar ε en función de las temperaturas T_a, T_b, T_c y T_d. (*b*) Las temperaturas se relacionan con los volúmenes mediante la expresión $TV^{\gamma-1}$ = constante para procesos adiabáticos.

SOLUCIÓN

Tape la columna de la derecha e intente resolverlo usted mismo.

Pasos	Respuestas
(*a*) 1. Expresar el rendimiento en función de Q_h y Q_c:	$\varepsilon = 1 - \dfrac{Q_{\text{frío}}}{Q_{\text{caliente}}} = 1 - \dfrac{Q_c}{Q_h}$
2. El calor que se cede tiene lugar a volumen constante de d a a. Expresar Q_c en función de C_v y las temperaturas T_a y T_d:	$Q_c = \lvert Q_{d\to a}\rvert = C_v\lvert T_a - T_d\rvert = C_v(T_d - T_a)$
3. La absorción de calor tiene lugar a volumen constante de b a c. Expresar Q_h en función de C_v y las temperaturas T_c y T_b:	$Q_h = Q_{b\to c} = C_v(T_c - T_b)$
4. Sustituir estos valores de Q_c y Q_h para determinar el rendimiento en función de las temperaturas T_a, T_b, T_c y T_d:	$\varepsilon = \boxed{1 - \dfrac{T_d - T_a}{T_c - T_b}}$
(*b*) 1. Relacionar T_c con T_d mediante las ecuaciones $TV^{\gamma-1}$ = constante y $V_d/V_c = r$:	$T_cV_c^{\gamma-1} = T_dV_d^{\gamma-1}$ $T_c = T_d\dfrac{V_d^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1}} = T_dr^{\gamma-1}$
2. Relacionar T_b y T_a, como en el paso anterior.	$T_b = T_ar^{\gamma-1}$
3. Mediante estas relaciones eliminar T_c y T_b de ε en (*a*), de modo que ε se exprese en función de r:	$\varepsilon = 1 - \dfrac{T_d - T_a}{T_dr^{\gamma-1} - T_ar^{\gamma-1}} = \boxed{1 - \dfrac{1}{r^{\gamma-1}}}$

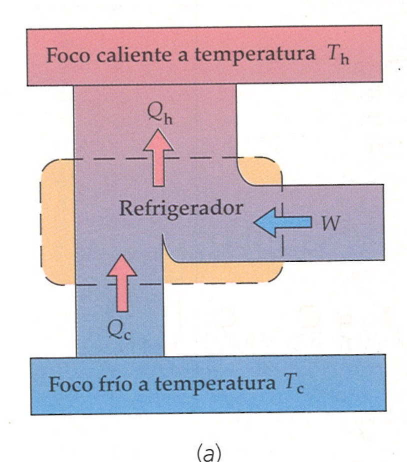
COMPROBACIÓN El resultado de la parte (*b*) es un número sin dimensiones, como era de esperar. Además, la expresión para ε está comprendida entre 0 y 1, y se aproxima a 0 cuando r se aproxima a 1, como era también de esperar.

OBSERVACIÓN La razón r (volumen antes de la compresión/volumen después de la compresión) se denomina razón de compresión.

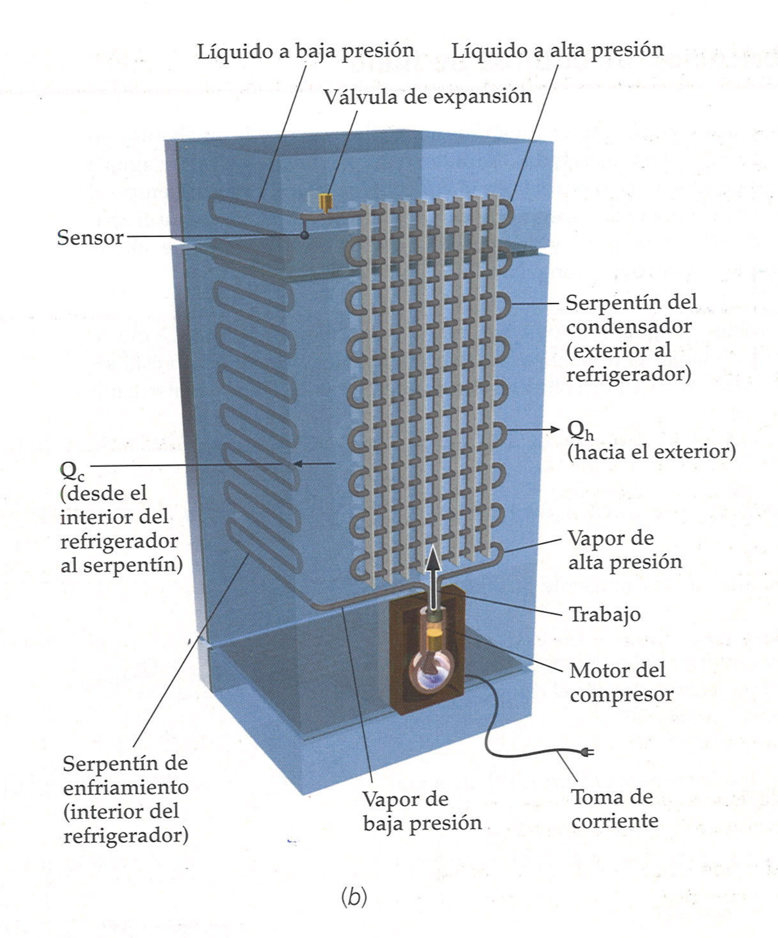
19.2 REFRIGERADORES Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La figura 19.5*a* es una representación esquemática de un **refrigerador**, el cual es esencialmente una máquina térmica que funciona en sentido inverso. El refrigerador extrae calor de su interior (foco frío) y lo cede al medio (foco caliente). La experiencia demuestra que en esta transferencia siempre debe consumirse cierta cantidad de trabajo. Este resultado constituye el enunciado del **refrigerador del segundo principio de la termodinámica**, que es otra manera de expresar el enunciado de Clausius:

FIGURA 19.5 (*a*) Representación esquemática de un refrigerador. El refrigerador extrae energía térmica Q_c de un foco frío y cede calor Q_h a un foco caliente, utilizando para ello un trabajo W. (*b*) Un refrigerador real.



(*a*)



(*b*)

Es imposible que un refrigerador funcione cíclicamente sin producir *ningún otro efecto* que la transferencia de calor de un objeto frío a otro caliente.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA: ENUNCIADO DEL REFRIGERADOR

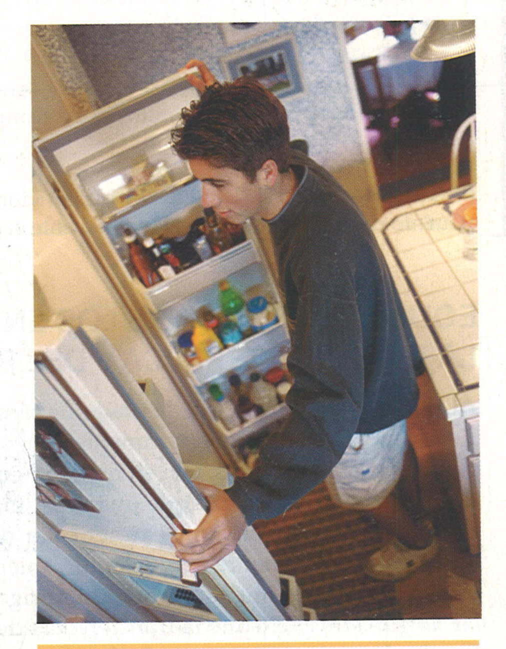
Si esta afirmación no fuese cierta, sería en principio posible enfriar nuestros domicilios en verano con un refrigerador que bombease el calor hacia el exterior sin utilizar electricidad ni ningún otro tipo de energía.

Una medida de la eficiencia de un refrigerador es la razón Q_c/W del calor extraído del foco de baja temperatura y el trabajo realizado sobre el refrigerador. (Este trabajo es igual a la energía eléctrica que procede de la toma de corriente de la pared.) La razón Q_c/W recibe el nombre de **coeficiente de eficiencia** η:

$$\eta = \frac{Q_c}{W} \qquad 19.3$$

DEFINICIÓN: COEFICIENTE DE EFICIENCIA (REFRIGERADOR)

Cuanto mayor es el coeficiente de eficiencia, mejor es el refrigerador. Los refrigeradores ordinarios tienen coeficientes de eficiencia del orden de 5 ó 6. [En los Estados Unidos, el coeficiente de eficiencia de los acondicionadores de aire se denomina razón de eficiencia energética estacional (SEER, del inglés, *seasonal energy efficiency ratio*)]*. En función de este ratio, el enunciado del refrigerador del segundo principio afirma que el coeficiente de eficiencia de un refrigerador no puede ser infinito.



(Anderson Ross/PhotoDisk/Getty.)

* El SEER de un acondicionador de aire es igual al promedio estacional de Q_c/W, con Q_c en BTU y W en watts-hora.

Ejemplo 19.3 Fabricación de cubitos de hielo

Póngalo en su contexto

Media hora antes de que empiecen a llegar los invitados nos damos cuenta de que hemos olvidado comprar cubitos de hielo para las bebidas. Rápidamente ponemos un litro de agua a 10 °C en la bandeja de los cubitos y la colocamos en el congelador. ¿Tendremos a tiempo el hielo para los invitados? En la etiqueta de especificaciones del refrigerador consta que el aparato tiene un coeficiente de eficiencia de 5,5 y una potencia de 550 W. Se estima que sólo el 10% de la potencia se emplea en enfriar y congelar el del agua.

PLANTEAMIENTO El trabajo es igual a la potencia multiplicada por el tiempo. Como se nos da la potencia, hemos de hallar el trabajo para determinar el tiempo. El trabajo está relacionado con Q_c por la ecuación 19.3. Para obtener el valor de Q_c hemos de calcular cuánto calor se ha de extraer del agua.

SOLUCIÓN

1. El tiempo está relacionado con la potencia disponible y el trabajo requerido:
$$P = W/\Delta t \Rightarrow \Delta t = W/P$$
2. El trabajo está relacionado con el coeficiente de eficiencia y el calor extraído:
$$\eta = \frac{Q_c}{W}$$
3. El calor Q_c extraído del interior del refrigerador es igual al calor Q_{enf} extraído del agua para enfriarla más el calor Q_{cong} que se ha de extraer del agua para congelarla:
$$Q_c = Q_{enf} + Q_{cong}$$
4. La liberación de calor necesaria para enfriar 1,00 L de agua (1 kg de masa) 10 °C es:
$$Q_{enf} = mc\,\Delta T = (1{,}00\text{ kg})[4{,}18\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})](10{,}0\text{ K}) = 41{,}8\text{ kJ}$$
5. El calor necesario para congelar el agua en cubitos de hielo es:
$$Q_{cong} = mL_f = (1{,}00\text{ kg})(333{,}5\text{ kJ/kg}) = 333{,}5\text{ kJ}$$
6. La suma de estos calores nos da Q_c:
$$Q_c = 41{,}8\text{ kJ} + 333{,}5\text{ kJ} = 375\text{ kJ}$$
7. Sustituyendo Q_c en el paso 2, se determina el trabajo W:
$$W = \frac{Q_c}{\eta} = \frac{375\text{ kJ}}{5{,}5} = 68{,}2\text{ kJ}$$
8. El tiempo t se obtiene utilizando este valor del trabajo W y el de la potencia disponible, 55 W:
$$\Delta t = \frac{W}{P} = \frac{68{,}2\text{ kJ}}{55\text{ J/s}} = 1{,}24\text{ ks} \times \frac{1\text{ min}}{60\text{ s}} = 20{,}7\text{ min}$$

Los invitados tendrán hielo.

COMPROBACIÓN Veinte minutos es un tiempo corto, pero factible, para congelar un litro de agua.

PROBLEMA PRÁCTICO 19.2 Un refrigerador tiene un coeficiente de eficiencia igual a 4,0. ¿Cuánto calor hay que ceder al foco caliente si se extraen 200 kJ del foco frío?

EQUIVALENCIA ENTRE LOS ENUNCIADOS DE LA MÁQUINA TÉRMICA Y DEL REFRIGERADOR

Aunque los enunciados de la máquina térmica y del refrigerador (o enunciados de Kelvin y Clausius, respectivamente) del segundo principio de la termodinámica parecen muy diferentes, son en realidad equivalentes. El enunciado de la máquina térmica es, "Es imposible que una máquina térmica funcione cíclicamente sin producir *ningún otro efecto* que extraer calor de un solo foco realizando una cantidad de trabajo exactamente equivalente", mientras que el enunciado del refrigerador establece que "Es imposible que un refrigerador funcione cíclicamente sin producir *ningún otro efecto* que la transferencia de calor de un objeto frío a otro caliente." Puede demostrarse esta equivalencia comprobando que si se supone falso uno cualquiera de ellos, el otro debe ser también falso. Utilizaremos un ejemplo numérico para demostrar que si el enunciado de la máquina térmica es falso, el del refrigerador resulta a su vez falso.

En la figura 19.6*a*, puede verse un refrigerador ordinario que utiliza 50 J de trabajo para extraer 100 J de energía en forma de calor de un foco frío, cediendo 150 J a un foco caliente. Si no fuese cierto el enunciado de la máquina térmica del segundo principio de la termodinámica, podríamos disponer de una máquina perfecta que extrajese energía del foco caliente convirtiéndola completamente en trabajo con un rendimiento del 100%. Esta máquina podría utilizarse para extraer 50 J de energía del foco caliente y obtener en consecuencia 50 J de trabajo (figura 19.6*b*). Entonces, si empleamos esta máquina térmica perfecta en unión con el refrigerador ordinario, se podría construir un refrigerador perfecto que transfiriese 100 J de energía en forma de calor del foco frío al foco caliente sin requerir el consumo de trabajo, como se ilustra en la figura 19.6*c*. Así se violaría el enunciado del refrigerador del segundo principio de la termodinámica. Por consiguiente, si el enunciado de la máquina térmica es falso, el del refrigerador debe ser asimismo falso. Análogamente, puede demostrarse que si existiese un refrigerador perfecto, podría utilizarse, junto con una máquina térmica ordinaria, para construir una máquina térmica perfecta. Así pues, si es falso el enunciado del refrigerador, también lo es el de la máquina térmica. Se deduce entonces que si uno cualquiera de los enunciados es verdadero, el otro debe ser igualmente cierto. Por consiguiente, ambos son equivalentes.

Foco caliente a temperatura T_h

150 · 50 · 100 · 50 · 50 · 100 · 100

Refrigerador ordinario · Máquina perfecta · Refrigerador perfecto

Foco frío a temperatura T_c

(*a*) Refrigerador ordinario que extrae 100 J de un foco frío y cede 150 J a un foco caliente, requiriendo el consumo de 50 J de trabajo.

(*b*) Máquina térmica perfecta que viola el enunciado de la máquina térmica del segundo principio extrayendo 50 J del foco caliente y convirtiéndolos completamente en trabajo.

(*c*) El refrigerador ordinario de (a) y la máquina térmica perfecta de (b) trabajando juntos constituyen un refrigerador perfecto que viola el enunciado del refrigerador del segundo principio transfiriendo 100 J de energía del foco frío al foco caliente sin producir ningún otro efecto.

FIGURA 19.6 Demostración de la equivalencia de los enunciados de la máquina térmica y del refrigerador del segundo principio de la termodinámica.

19.3 LA MÁQUINA DE CARNOT

Hemos visto que, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, es imposible que una máquina térmica que funciona entre dos focos térmicos tenga un rendimiento del 100%. Entonces, ¿cuál es el rendimiento máximo posible para esta máquina? Esta cuestión fue contestada por un joven ingeniero francés en 1824, Sadi Carnot, antes de que se hubieran formulado ni el primer principio ni el segundo principio de la termodinámica. Carnot dedujo que una máquina reversible es la máquina más eficiente que puede operar entre dos focos térmicos determinados. Este resultado se conoce como el teorema de Carnot:

> Ninguna máquina térmica que funcione entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible que opere entre estos dos focos.
>
> TEOREMA DE CARNOT

Una máquina térmica reversible que funciona cíclicamente entre dos focos térmicos se denomina **máquina de Carnot** y su ciclo es el **ciclo de Carnot**. La figura 19.7 ilustra el teorema de Carnot con un ejemplo numérico.

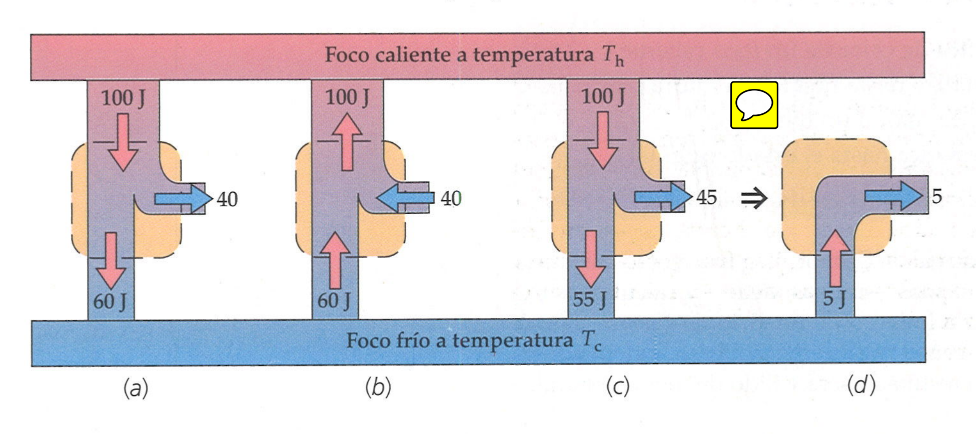


FIGURA 19.7 Demostración del teorema de Carnot. (*a*) Una máquina térmica reversible con un rendimiento del 40% extrae 100 J de un foco caliente, realiza 40 J de trabajo y cede 60 J al foco frío. (*b*) Si la misma máquina funciona al revés, es decir, como un refrigerador, se han de hacer 40 J de trabajo para extraer 60 J del foco frío y ceder 100 J al foco caliente. (*c*) Una hipotética máquina térmica que funciona entre los mismos focos con un rendimiento del 45%, el cual es mayor que el de la máquina reversible (*a*). (*d*) El efecto neto del funcionamiento conjunto de la máquina (*c*) con el refrigerador (*b*) es el mismo que el de una máquina térmica perfecta que extrae 5 J del foco frío y los convierte completamente en trabajo sin ningún otro efecto, violando así el segundo principio de la termodinámica. Por consiguiente, la máquina reversible (*a*) es la máquina de mayor rendimiento que puede operar entre estos dos focos térmicos.

Si no hay ninguna máquina que pueda tener un rendimiento mayor que la máquina de Carnot, se deduce que todas las máquinas reversibles que funcionen entre los dos mismos focos deben tener el mismo rendimiento. Este rendimiento, que se denomina **rendimiento de Carnot**, debe ser independiente de las sustancias de trabajo que empleen las máquinas y depende únicamente de la temperatura de los focos.

Examinemos lo que hace que un proceso sea reversible o irreversible. De acuerdo con el segundo principio, el calor fluye desde objetos calientes hasta objetos fríos y nunca en sentido inverso. Po lo tanto, la conducción de calor de un objeto caliente a uno frío *no* es reversible. Del mismo modo, el rozamiento puede transformar trabajo en calor, pero nunca calor en trabajo. La conversión de trabajo en calor por medio del rozamiento *no* es reversible. El rozamiento y el resto de fuerzas disipativas transforman energía mecánica en energía térmica de manera irreversible. Se presenta un tercer tipo de irreversibilidad cuando un sistema pasa a través de estados de no equilibrio, como, por ejemplo, cuando hay turbulencia en un gas o cuando un gas sufre una explosión. Para que un proceso sea reversible, debe poderse desplazar el sistema hacia el punto inicial en sentido inverso pasando a través de los mismos estados de equilibrio.

A partir de estas consideraciones y de los enunciados del segundo principio de la termodinámica, podemos indicar algunas condiciones que son necesarias para que un proceso sea reversible.

1. La energía mecánica no se transforma en energía térmica por rozamiento, fuerzas viscosas u otras fuerzas disipativas.
2. La transferencia de energía en forma de calor sólo puede ocurrir entre sistemas con una diferencia de temperatura infinitesimal.
3. El proceso debe ser cuasiestático, de modo que el sistema se encuentre siempre en un estado de equilibrio (o infinitesimalmente cerca de un estado de equilibrio).

CONDICIONES DE REVERSIBILIDAD

Todo proceso que viole alguna de las condiciones anteriores es irreversible. La mayoría de los procesos naturales son irreversibles. Para conseguir un proceso reversible, debe tenerse gran cuidado en eliminar el rozamiento y otras fuerzas disipativas y en hacer que el proceso sea cuasiestático. Como esto no puede conseguirse nunca por completo, un proceso reversible es una idealización parecida a la del movimiento sin rozamiento de los problemas de mecánica. Sin embargo, podemos hacer en la práctica que un proceso se aproxime mucho a la reversibilidad.

Ahora estamos en condiciones de comprender las características de un ciclo de Carnot, que es un ciclo reversible entre dos focos solamente. Como toda transferencia de calor debe realizarse isotérmicamente para que el proceso sea reversible, la absorción de calor del foco caliente debe realizarse de forma isoterma. El siguiente paso debe ser una expansión adiabática cuasiestática hasta la temperatura más baja del foco frío. A continuación, se cede calor isotérmicamente al foco frío. Finalmente, se produce una compresión adiabática cuasiestática hasta alcanzar la temperatura más alta del foco caliente. El ciclo de Carnot consta, pues, de los cuatro pasos reversibles siguientes:

1. Una absorción isoterma y cuasiestática de calor de un foco caliente.
2. Una expansión adiabática y cuasiestática hasta una temperatura más baja.
3. Una cesión isoterma y cuasiestática de calor a un foco frío.
4. Una compresión adiabática y cuasiestática hasta el estado original.

PASOS EN UN CICLO DE CARNOT

Para calcular el rendimiento de una máquina de Carnot, elegimos como sustancia de trabajo un material de propiedades conocidas —un gas ideal— y calculamos explícitamente el trabajo realizado sobre ella a lo largo de un ciclo de Carnot (figura 19.8). Como todos los ciclos de Carnot poseen el mismo rendimiento, independientemente de la sustancia de trabajo, nuestro resultado será válido de modo general.

El rendimiento de este ciclo (ecuación 19.2) es

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

El calor Q_h se absorbe durante la expansión isoterma del estado 1 al estado 2. El primer principio de la termodinámica establece que $\Delta E_{int} = Q + W$. Para una expansión isoterma de un gas ideal, $\Delta E_{int} = 0$. Aplicando el primer principio a la expansión isoterma desde el estado 1 al estado 2, se obtiene que Q_h es igual al trabajo realizado por el gas en esa etapa:

$$Q_h = W_{\text{por el gas}} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_h}{V} dV = nRT_h \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Análogamente, el calor cedido al foco frío es igual al trabajo realizado sobre el gas durante la compresión isoterma a temperatura T_c desde el estado 3 al 4. Este trabajo tiene el mismo valor absoluto que el realizado por el gas si se expande del estado 4 al 3. El calor cedido vale, por lo tanto,

$$Q_c = W_{\text{por el gas}} = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

El cociente entre estas cantidades de calor es

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c \ln \dfrac{V_3}{V_4}}{T_h \ln \dfrac{V_2}{V_1}} \qquad 19.4$$

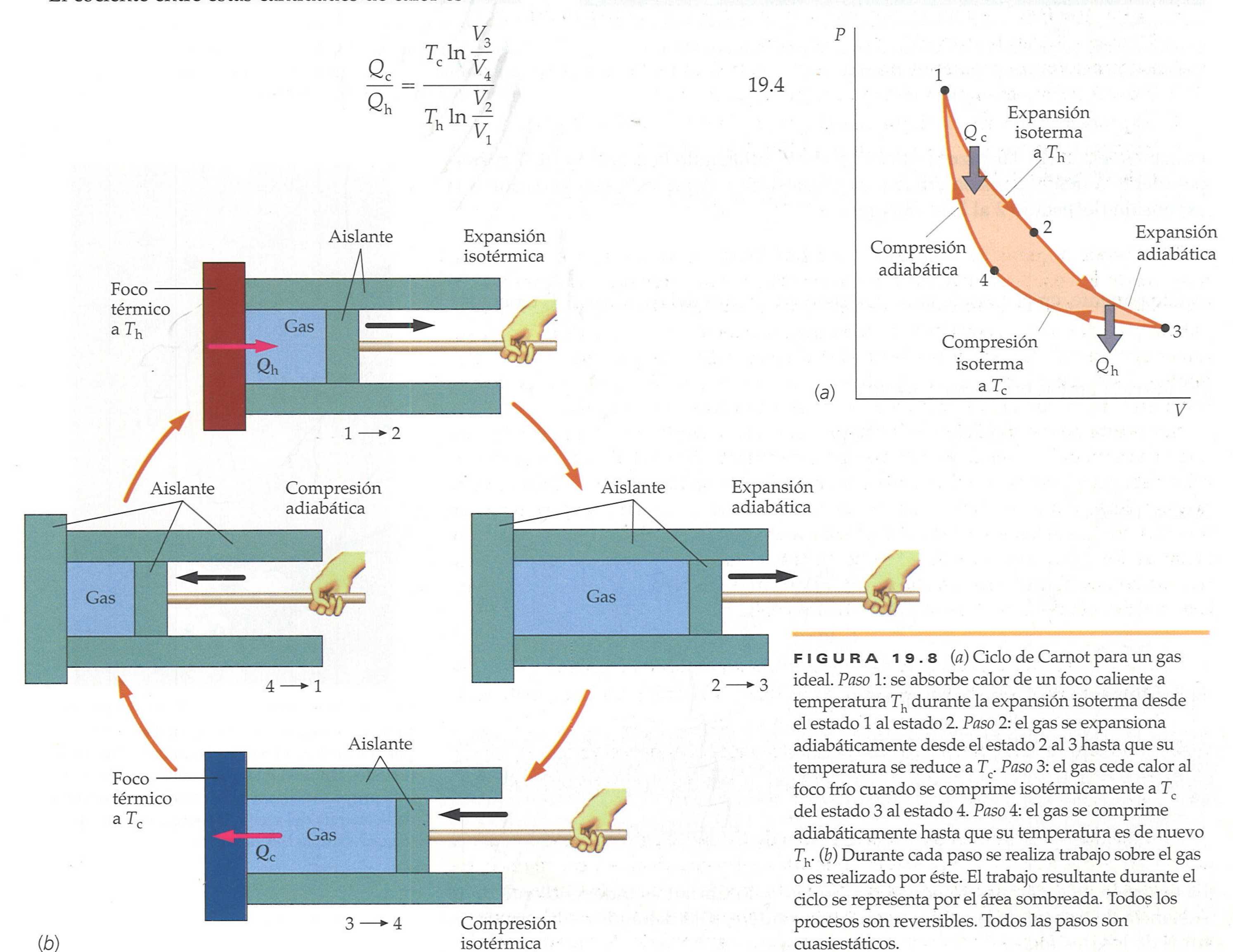


FIGURA 19.8 (*a*) Ciclo de Carnot para un gas ideal. *Paso* 1: se absorbe calor de un foco caliente a temperatura T_h durante la expansión isoterma desde el estado 1 al estado 2. *Paso* 2: el gas se expansiona adiabáticamente desde el estado 2 al 3 hasta que su temperatura se reduce a T_c. *Paso* 3: el gas cede calor al foco frío cuando se comprime isotérmicamente a T_c del estado 3 al estado 4. *Paso* 4: el gas se comprime adiabáticamente hasta que su temperatura es de nuevo T_h. (*b*) Durante cada paso se realiza trabajo sobre el gas o es realizado por éste. El trabajo resultante durante el ciclo se representa por el área sombreada. Todos los procesos son reversibles. Todos las pasos son cuasiestáticos.



Central eléctrica alimentada por carbón en Four Corners, Nuevo México (Estados Unidos). *(Michael Collier/Stock, Boston.)*



Central eléctrica en Wairakei (Nueva Zelanda), que transforma la energía geotérmica en electricidad. *(Jean-Pierre Horlin/The Image Bank.)*

Podemos relacionar las razones V_2/V_1 y V_3/V_4 utilizando la ecuación 18.37 correspondiente a una expansión adiabática cuasiestática. Aplicando esta ecuación a la expansión del estado 2 al 3, se obtiene

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$$

Análogamente, en el caso de la compresión adiabática del estado 4 al 1, tenemos

$$T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1}$$

Dividiendo ambas ecuaciones, resulta

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Así, se tiene

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_c \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_c}{T_h} \qquad 19.5$$

El rendimiento de Carnot ε_C es, pues

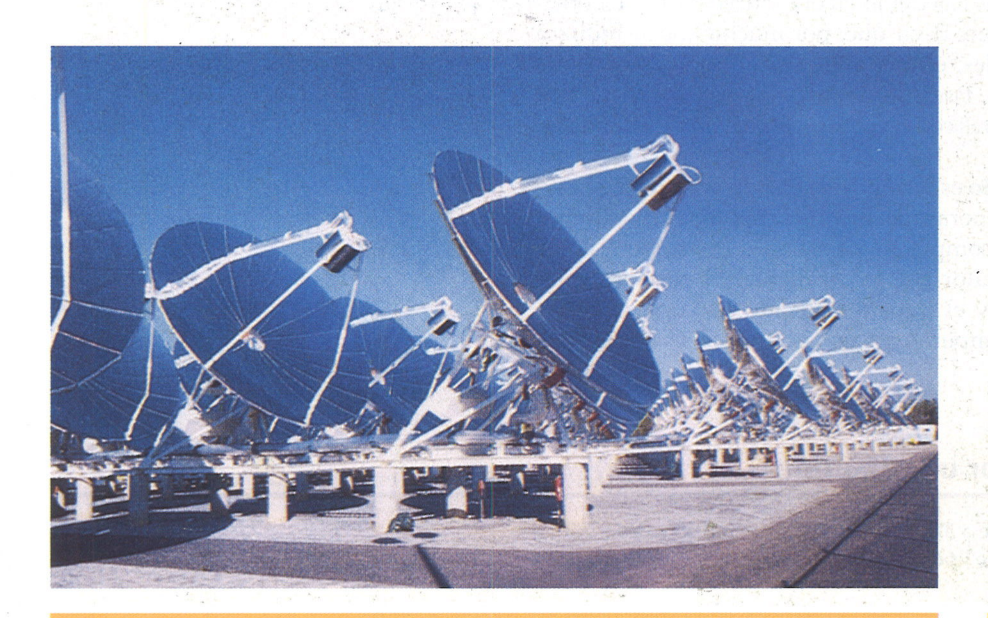
$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_c}{T_h} \qquad 19.6$$

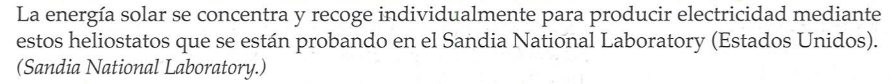
RENDIMIENTO DE CARNOT

La ecuación 19.6 demuestra que el rendimiento de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo de la máquina que se considere; sólo depende de las temperaturas de los dos focos.

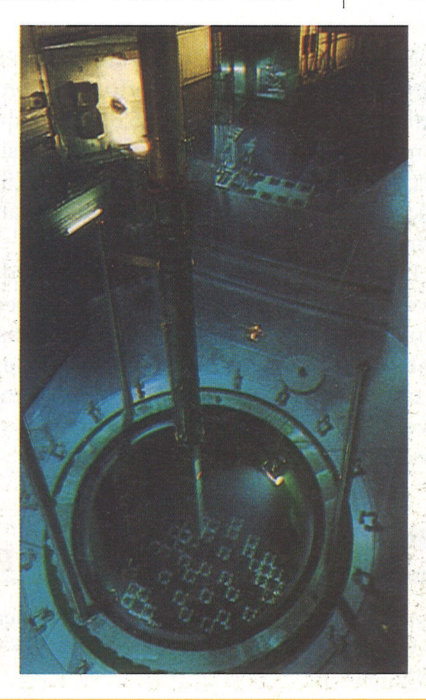


Generador eléctrico experimental accionado por el viento en el Sandia National Laboratory (Estados Unidos). El tipo de hélice propulsora está proyectado para una transferencia óptima de la energía del viento a energía mecánica. *(Sandia National Laboratory.)*





La energía solar se concentra y recoge individualmente para producir electricidad mediante estos heliostatos que se están probando en el Sandia National Laboratory (Estados Unidos). *(Sandia National Laboratory.)*



Las barras de control se están insertando en este reactor nuclear en Tihange (Bélgica). *(Peter Miller/The Image Bank.)*

Ejemplo 19.4 Rendimiento de una máquina de vapor

Una máquina de vapor funciona entre un foco térmico a 100 °C = 373 K y un foco frío a 0 °C = 273 K. (*a*) ¿Cuál es el máximo rendimiento posible de esta máquina? (*b*) Si la máquina funciona en sentido inverso como un refrigerador, ¿cuál es su máximo coeficiente de eficiencia?

PLANTEAMIENTO El rendimiento máximo corresponde al ciclo de Carnot dado por la ecuación 19.6. Para determinar el máximo coeficiente de eficiencia, se utiliza la definición de rendimiento ($\varepsilon = W/Q_h$), la definición de η ($\eta = Q_c/W$) y la ecuación 19.5.

SOLUCIÓN

(*a*) El máximo rendimiento es el del ciclo de Carnot:

$$\varepsilon_{\text{máx}} = \varepsilon_C = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{273\ \text{K}}{373\ \text{K}} = 0{,}268 = \boxed{26{,}8\%}$$

(*b*) 1. Escribir la expresión para η si la máquina funciona en sentido inverso en un ciclo:

$$\eta = \frac{Q_c}{W}$$

2. El trabajo es igual a $Q_h - Q_c$ (el calor absorbido del foco caliente menos el calor cedido al foco frío):

$$\eta = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{1}{\dfrac{Q_h}{Q_c} - 1}$$

3. Sustituir Q_h/Q_c por T_h/T_c (ecuación 19.5) y despejar el valor de η:

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{1}{\dfrac{T_h}{T_c} - 1} = \frac{1}{\dfrac{373\ \text{K}}{273\ \text{K}} - 1} = \boxed{2{,}73}$$

COMPROBACIÓN Despejando en el resultado de la parte (*a*) la razón de temperaturas, sustituyéndola en el resultado del paso 3 de la parte (*b*) y reordenando, se obtiene $\eta_{\text{máx}} = \varepsilon_C^{-1} - 1$. Si se reemplaza 0,268 (el resultado del paso 3 de la parte (*b*)) por ε_C resulta $\eta_{\text{máx}} = 2{,}73$ (el resultado de la parte (*b*)).

OBSERVACIÓN Aunque un rendimiento del 26,8% parece muy bajo, es el máximo posible para toda máquina que opere entre estas temperaturas. Las máquinas reales tienen aún menores rendimientos debido al rozamiento, la conducción térmica y otros procesos irreversibles. De igual modo, los refrigeradores reales tienen coeficientes de eficiencia menores que 2,73. Se puede demostrar que el coeficiente de eficiencia de un refrigerador de Carnot es $T_c/\Delta T$, donde $\Delta T = T_h - T_c$.

El rendimiento de Carnot establece un límite superior de posibles rendimientos y, por lo tanto, es útil conocerlo. Así, hemos calculado en el ejemplo 19.4 que el rendimiento de Carnot es del 26,8%. Esto quiere decir que, por mucho que se reduzca el rozamiento y otras pérdidas irreversibles, el mejor rendimiento obtenido entre focos térmicos a 373 K y 273 K es del 26,8%. Por lo tanto, se ha de reconocer que una máquina que funciona entre esas temperaturas con un rendimiento del 25% es una máquina muy buena.

Para una máquina real, el **trabajo perdido** es el trabajo realizado por una máquina reversible que opera entre las mismas temperaturas menos el trabajo realizado por la máquina real, suponiendo que ambas completan un número entero de ciclos y ambas absorben la misma cantidad de calor del foco caliente. El cociente entre el trabajo realizado por la máquina real y el trabajo realizado por una máquina reversible que opera entre las mismas temperaturas se conoce por el nombre de **rendimiento del segundo principio**.

Ejemplo 19.5 Trabajo perdido por un máquina

Una máquina consume 200 J de un foco caliente a 373 K, realiza 48 J de trabajo y cede 152 J a un foco frío a 273 K. ¿Cuánto trabajo se "pierde" por ciclo debido a la irreversibilidad de la máquina?

PLANTEAMIENTO El trabajo perdido es el trabajo realizado por una máquina reversible que opera entre las mismas temperaturas menos los 18 J de trabajo realizado por la máquina, suponiendo que ambas absorben la misma cantidad de calor del foco caliente.

SOLUCIÓN

1. El trabajo perdido es la cantidad máxima de trabajo que podría realizarse menos el trabajo realmente obtenido: $W_{\text{perdido}} = W_{\text{máx}} - W$
2. La cantidad máxima de trabajo que podría realizarse es el trabajo realizado utilizando una máquina de Carnot: $W_{\text{máx}} = \varepsilon_C Q_h$
3. El trabajo perdido es entonces: $W_{\text{perdido}} = \varepsilon_C Q_h - W$
4. El rendimiento de Carnot puede expresarse en función de las temperaturas: $\varepsilon_C = 1 - \dfrac{T_c}{T_h}$
5. Sustituyendo el valor de ε_C, se obtiene:

$$W_{\text{perdido}} = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right)Q_h - W = \left(1 - \frac{273\ \text{K}}{373\ \text{K}}\right)(200\ \text{J}) - 48\ \text{J}$$

$$= 53{,}6\ \text{J} - 48{,}0\ \text{J} = \boxed{5{,}6\ \text{J}}$$

COMPROBACIÓN El rendimiento de Carnot para estas dos temperaturas es del 26,8%. El trabajo producido por la máquina en este ejemplo es 48,0 J, y este valor es el 24% de 200 J. Además, los 5,6 J de trabajo perdido es el 2,4% de 200 J. Como 24% más 2,4% es igual a 26,4%, nuestra respuesta es plausible.

OBSERVACIÓN Los 5,6 J de energía de la respuesta final no se han "perdido" en el universo, ya que la energía total se conserva. Sin embargo, la máquina real cede 5,6 J de energía al foco frío que podrían haberse convertido en trabajo útil si la máquina hubiera sido ideal, es decir, reversible.

Ejemplo 19.6 Pérdida de trabajo entre focos térmicos

Si se transmiten por conducción 200 J de calor de un foco térmico a 373 K a otro a 273 K, ¿qué capacidad de producir trabajo se "pierde" en este proceso?

PLANTEAMIENTO Durante el proceso de conducción de los 200 J no se ha realizado trabajo alguno. Por lo tanto, el trabajo perdido es el 100% del que se habría obtenido por medio de una máquina reversible que operase entre los mismos focos y absorbiera 200 J del foco caliente.

SOLUCIÓN

1. El trabajo perdido es el trabajo realizado por una máquina reversible menos el trabajo realizado por el proceso descrito aquí. El proceso es la transferencia de 200 J de calor desde el foco caliente al foco frío, de modo que el trabajo efectuado es cero:

$$W_{\text{perdido}} = W_{\text{rev}} - W = W_{\text{rev}} - 0$$

2. El trabajo efectuado por una máquina reversible que opera entre los mismos focos con una absorción de 200 J del foco caliente es:

$$W_{\text{rev}} = \varepsilon Q_h = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right)Q_h = \left(1 - \frac{273\text{ K}}{373\text{ K}}\right)(200\text{ J}) = 53{,}6\text{ J}$$

3. Calcular el trabajo perdido:

$$W_{\text{perdido}} = W_{\text{rev}} = \boxed{53{,}6\text{ J}}$$

COMPROBACIÓN En el ejemplo 19.4, calculamos que el coeficiente de eficiencia de una máquina reversible que opera entre 273 K y 373 K es 26,8%. Entonces, el resultado del paso 3 es plausible porque 53,6 J es el 26,8% de los 200 J absorbidos del foco.

PROBLEMA PRÁCTICO 19.3 Una máquina reversible opera entre focos térmicos a 500 K y 300 K. (*a*) ¿Cuál es su rendimiento? (*b*) Si en el transcurso de cada ciclo la máquina absorbe 200 kJ de calor del foco caliente, ¿cuánto trabajo realiza en cada ciclo?

PROBLEMA PRÁCTICO 19.4 Una máquina real trabaja entre focos térmicos a 500 K y 300 K. Emplea 500 kJ de calor del foco caliente y realiza 150 kJ de trabajo en cada ciclo. ¿Cuál es su rendimiento?

LA ESCALA TERMODINÁMICA O ABSOLUTA DE TEMPERATURAS

En el capítulo 17, definimos la escala de temperaturas del gas ideal en función de las propiedades de los gases a bajas densidades. Como el rendimiento de Carnot depende sólo de las temperaturas de los dos focos térmicos, puede utilizarse para definir la relación de las temperaturas de los focos, independientemente de las propiedades de cualquier sustancia. *Definiremos* la relación de las temperaturas absolutas de los focos caliente y frío en la forma

$$\frac{T_{\text{c}}}{T_{\text{h}}} = \frac{Q_{\text{c}}}{Q_{\text{h}}} \qquad 19.7$$

DEFINICIÓN DE TEMPERATURA TERMODINÁMICA

donde Q_{h} es la energía extraída del foco caliente y Q_{c} la energía cedida al foco frío por una máquina de Carnot que funcione entre los dos focos. Así pues, para determinar la relación de temperaturas entre los dos focos, disponemos una máquina reversible que opera entre ellos y medimos el calor absorbido y cedido por cada uno de los focos durante un ciclo. La **temperatura termodinámica** está completamente determinada por la ecuación 19.7 y por la elección de un punto fijo. Si el punto fijo se define igual a 273,16 K para el punto triple del agua, la escala termodinámica de temperaturas coincide con la escala de temperaturas del gas ideal en el intervalo de temperaturas en el cual puede utilizarse un termómetro de gases. Una temperatura que marque cero en el cero absoluto pertenece a una *escala absoluta de temperaturas*.

* 19.4 BOMBAS DE CALOR

Una **bomba de calor** es un refrigerador con un objetivo diferente. Lo característico de un refrigerador es enfriar un cuerpo o sistema de interés. Sin embargo, el objetivo de una bomba de calor es calentarlos. Por ejemplo, si utilizamos una bomba de calor para calentar una casa, lo que estamos haciendo es extraer calor del aire frío del exterior de la casa para cederlo al aire más cálido del interior. El objetivo es

calentar el interior de la casa. Si se efectúa un trabajo W sobre una bomba de calor para extraer un calor Q_c del foco frío y ceder un calor Q_h al foco caliente, el coeficiente de eficiencia de la bomba de calor se define de la forma

$$\eta_{BC} = \frac{Q_h}{W} \qquad 19.8$$

DEFINICIÓN: COEFICIENTE DE EFICIENCIA (BOMBA DE CALOR)

Este coeficiente de eficiencia es distinto del definido para el refrigerador, el cual es Q_c/W (ecuación 19.3). Utilizando la relación $W = Q_h - Q_c$, la expresión 19.8 puede escribirse como

$$\eta_{BC} = \frac{Q_h}{Q_h - Q_c} = \frac{1}{1 - \frac{Q_c}{Q_h}} \qquad 19.9$$

Se obtiene el máximo coeficiente de eficacia utilizando una bomba de calor de Carnot. En este caso, Q_c y Q_h están relacionados por la ecuación 19.5. Sustituyendo la fracción Q_c/Q_h por T_c/T_h en la ecuación 19.9, se obtiene para el coeficiente de eficiencia máximo

$$\eta_{BC\,\text{máx}} = \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_h}} = \frac{T_h}{T_h - T_c} = \frac{T_h}{\Delta T} \qquad 19.10$$

donde ΔT es la diferencia de temperaturas entre los focos caliente y frío. Las bombas de calor y los refrigeradores reales tienen unos coeficientes de eficacia menores que $\eta_{BC\,\text{máx}}$ debido a los rozamientos, la conducción del calor y otros procesos irreversibles.

Los coeficientes de eficiencia del refrigerador y de la bomba de calor están relacionados, como puede verse utilizando $Q_h = Q_c + W$ y las ecuaciones 19.3 y 19.8:

$$\eta_{BC} = \frac{Q_h}{W} = \frac{Q_c + W}{W} = 1 + \frac{Q_c}{W} = 1 + \eta \qquad 19.11$$

donde η es el coeficiente de eficiencia de un refrigerador.

Ejemplo 19.7 Una bomba de calor ideal

Una bomba de calor ideal se utiliza para bombear calor desde el aire exterior a −5 °C hasta el suministro de aire caliente para el sistema de calefacción de una casa, que está a 40 °C. ¿Cuánto trabajo se necesita para bombear 1 kJ de calor dentro de la casa?

PLANTEAMIENTO Utilizar la ecuación 19.11 con el coeficiente de eficiencia $\eta_{BC\,\text{máx}}$ calculado mediante la ecuación 19.10 para $T_c = -5\ °C = 268\ K$ y $\Delta T = 45\ K$.

SOLUCIÓN

1. Utilizando la definición de η_{BC} ($\eta_{BC} = Q_h/W$), relacionar el trabajo realizado y el calor cedido:
   $$\eta_{BC} = \frac{Q_h}{W}$$
2. Relacionar el coeficiente η_{BC} ideal o máximo con las temperaturas (ecuación 19.10):
   $$\eta_{BC} = \eta_{BC\,\text{máx}} = \frac{T_h}{\Delta T}$$
3. Despejar el trabajo:
   $$W = \frac{Q_h}{\eta_{BC}} = Q_h\frac{\Delta T}{T_h} = (1{,}0\ \text{kJ})\frac{45\ \text{K}}{313\ \text{K}}$$
   $$W = \boxed{0{,}14\ \text{kJ}}$$

COMPROBACIÓN La expresión del trabajo del paso 3 nos indica que el trabajo tiene las mismas dimensiones que el calor. (La razón $\Delta T/T_h$ es adimensional.)

OBSERVACIÓN El coeficiente es $\eta_{BC\,\text{máx}} = T_h/\Delta T = 7{,}0$. Es decir, la energía transferida dentro de la casa en forma de calor es 6,96 veces mayor que el trabajo realizado. (Sólo se necesitan 0,144 kJ de trabajo para bombear 1 kJ de calor al sistema de abastecimiento de aire caliente de la casa.)

19.5 IRREVERSIBILIDAD, DESORDEN Y ENTROPÍA

Existen muchos procesos irreversibles que no pueden describirse por los enunciados de la máquina térmica o del refrigerador del segundo principio; por ejemplo, un vaso de cristal que cae al suelo y se rompe o un globo que revienta. Sin embargo, todos los procesos irreversibles tienen algo en común: el sistema más el medio que lo rodea tiende hacia un estado menos ordenado.

Consideremos una caja de masa despreciable que contiene un gas de masa M a una temperatura T que se está moviendo sobre una mesa sin rozamiento con velocidad v_{cm} (figura 19.9*a*). La energía cinética total del gas tiene dos componentes: la energía cinética asociada con el movimiento del centro de masas del gas, $\frac{1}{2}Mv_{cm}^2$, y la energía cinética del movimiento de las moléculas con respecto a su centro de masas. La energía del centro de masas es energía mecánica ordenada que puede convertirse completamente en trabajo. (Por ejemplo, si con una cuerda se sujetase un peso a una caja móvil por medio de una polea, esta energía podría utilizarse para levantar el peso.) La otra componente de la energía cinética del gas, la energía del movimiento de sus moléculas respecto al centro de masas, se trata de la energía térmica interna del gas, que está relacionada con su temperatura T, y es una energía aleatoria, no ordenada, que no puede convertirse totalmente en trabajo.

Supongamos ahora que la caja choca contra una pared fija y se detiene (figura 19.9*b*). Esta colisión inelástica es claramente un proceso irreversible. La energía mecánica ordenada del gas se convierte en energía interna aleatoria y la temperatura del gas se incrementa. Éste tendrá la misma energía total, pero ahora toda ella estará asociada al movimiento aleatorio de sus moléculas respecto al centro de masas del sistema, que en esta situación se encuentra en reposo. Así pues, el gas ahora está menos ordenado (o más desordenado) y ha perdido algo de su capacidad para realizar trabajo.

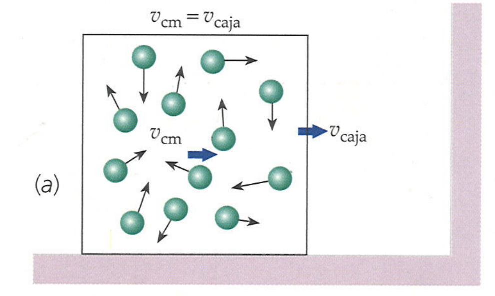
Existe una función termodinámica denominada **entropía** S que es una medida del desorden del sistema. Como la presión P, el volumen V, la temperatura T y la energía interna E_{int}, la entropía S es una función de estado del sistema. Lo mismo que ocurre con la energía interna, lo importante son las variaciones de la entropía. La variación de entropía dS de un sistema cuando pasa de un estado a otro se define por la expresión:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \qquad 19.12$$

DEFINICIÓN: CAMBIO DE ENTROPÍA

donde el numerador dQ_{rev} es la energía en forma de calor que debe transferirse al sistema en un proceso reversible para llevarlo del estado inicial al estado final. Si se extrae calor del sistema, dQ_{rev} es negativo y también lo es la variación de entropía del mismo.

El término dQ_{rev} no significa que deba tener lugar una transferencia de calor reversible para que cambie la entropía de un sistema. Realmente existen muchos casos en los que varía la entropía de un sistema aun cuando no exista ninguna transferencia de calor, como por ejemplo en el caso del gas en una caja representado en la figura 19.9. La ecuación 19.12 nos da simplemente un método para *calcular* la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema. Como la entropía es una fun-



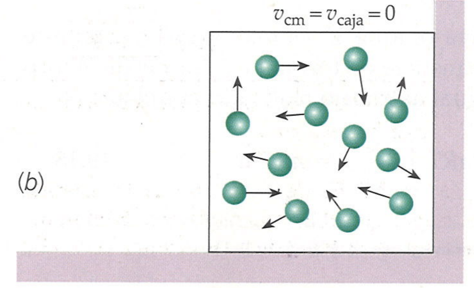


FIGURA 19.9 (*a*) Una caja de masa despreciable contiene un gas. La caja y el centro de masas del gas se desplazan hacia la pared a la misma velocidad. (*b*) Un breve tiempo después la caja sufre una colisión perfectamente inelástica con la pared; entonces, tanto la caja como el centro de masas del gas están en reposo, y el gas posee una temperatura más alta.

ción de estado, la variación de entropía de un sistema cuando pasa de un estado a otro depende únicamente de los estados inicial y final del mismo y no del proceso según el cual se produce el cambio. Es decir, si S_1 es la entropía del sistema en el estado 1 y si S_2 es la entropía del sistema cuando se halla en el estado 2, entonces se calcula la diferencia de entropía $S_2 - S_1$ por medio de la integral $\int_1^2 dQ/T$ para *cualquier* camino reversible (proceso) que lleva al sistema desde el estado 1 al estado 2.

ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL

Ilustraremos ahora que dQ_{rev}/T es realmente la diferencial de una función de estado (aunque dQ_{rev} no lo sea). Consideremos un proceso cuasiestático reversible arbitrario en el que un gas ideal absorbe una cantidad de calor dQ_{rev}. De acuerdo con el primer principio, dQ_{rev} se encuentra relacionada con la variación de energía interna dE_{int} del gas y con el trabajo realizado sobre el gas ($dW = -P\,dV$) mediante



Véase el* Apéndice de matemáticas *para más información sobre
Integrales

$$dE_{int} = dQ_{rev} + dW = dQ_{rev} - P\,dV$$

En el caso de un gas ideal, podemos escribir dE_{int} en función de la capacidad calorífica, $dE_{int} = C_v\,dT$, y reemplazar, a partir de la ecuación de estado, P por nRT/V. Entonces

$$C_v\,dT = dQ_{rev} - nRT\frac{dV}{V} \qquad 19.13$$

La ecuación 19.13 no puede integrarse a menos que sepamos cómo depende T de V y cómo C_v depende de T. Esto significa que dQ_{rev} no es una diferencial exacta de una función de estado Q_{rev}. Pero si dividimos ambos miembros de la ecuación por T, resulta

$$C_v\frac{dT}{T} = \frac{dQ_{rev}}{T} - nR\frac{dV}{V} \qquad 19.14$$

Como C_v depende sólo de T, el primer miembro puede integrarse y el segundo término del segundo miembro también. Por consiguiente, dQ_{rev}/T es la diferencial de una función, la función entropía S.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = C_v\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \qquad 19.15$$

Para simplificar, supondremos que C_v es constante. Integrando la ecuación 19.15 desde el estado 1 hasta el estado 2, resulta

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = C_v \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad 19.16$$

CAMBIO DE ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL

La ecuación 19.16 nos da el cambio de entropía de un gas ideal que experimenta una expansión reversible desde un estado inicial de volumen V_1 y temperatura T_1 a un estado final de volumen V_2 y temperatura T_2.

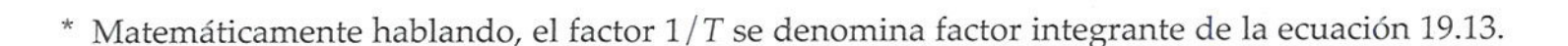
CAMBIOS DE ENTROPÍA EN DIVERSOS PROCESOS

ΔS en la expansión isoterma de un gas ideal Cuando un gas ideal experimenta una expansión isoterma, $T_2 = T_1$ y su variación de entropía es

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad 19.17$$

La variación de entropía del gas es positiva porque V_2 es mayor que V_1. En este proceso, una cantidad de energía Q_{rev} se transfiere en forma de calor desde el foco térmico al gas. Esta cantidad de calor es igual al trabajo realizado por el gas:

$$Q_{rev} = W_{por} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad 19.18$$



* Matemáticamente hablando, el factor $1/T$ se denomina factor integrante de la ecuación 19.13.

La variación de entropía del gas es $+Q_{rev}/T$. Como la cantidad de calor que abandona el foco a la temperatura T es la misma, la variación de entropía del foco es $-Q_{rev}/T$. La variación neta de entropía del gas más el foco es cero. Designaremos como "universo" al sistema que se estudia más el medio que le rodea. Este ejemplo ilustra un resultado general:

En un proceso reversible, la variación de entropía del universo es nula.

ΔS en la expansión libre de un gas ideal En la expansión libre de un gas ideal expuesta en la sección 18.4, un gas está inicialmente confinado en un compartimiento de un recinto, el cual está conectado por una válvula con otro compartimiento donde se ha hecho el vacío. Todo el sistema tiene paredes rígidas y está térmicamente aislado del medio, de modo que el calor no puede entrar ni salir, ni puede realizarse ningún tipo de trabajo sobre (o por) el sistema (figura 19.10). Si la válvula se abre, el gas se precipita hacia el recinto vacío y finalmente el gas alcanza el equilibrio térmico consigo mismo. Como no se realiza ningún trabajo y no se transfiere calor, la energía interna final del gas debe ser igual a su energía interna inicial. Si el gas es ideal, su energía interna depende sólo de la temperatura T, de modo que la temperatura final T es igual a la inicial.

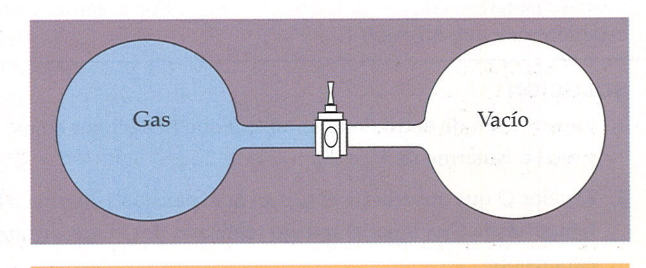


FIGURA 19.10 Expansión libre de un gas. Cuando la válvula se abre, el gas se expande rápidamente hacia la cámara evacuada. Como no se realiza trabajo sobre el gas durante la expansión, como el sistema en su conjunto está térmicamente aislado, y como las capacidades caloríficas de las cámaras y la válvula son despreciables, las energías internas inicial y final del gas son iguales.

A primera vista podríamos pensar que no hay cambio de entropía del gas, ya que no hay transferencia de calor. Este razonamiento es falso porque este proceso no es reversible y, por lo tanto, no podemos utilizar $\int dQ/T$ para hallar la variación de entropía del gas. Sin embargo, los estados inicial y final del gas en la expansión libre son los mismos que los del gas en la expansión isoterma del ejemplo anterior. *Como la variación de entropía del sistema en cualquier proceso depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, la variación de entropía en la expansión libre es la misma que en el caso de la expansión isoterma.* Si V_1 es el volumen inicial del gas y V_2 es su volumen final, la variación de entropía experimentada por el gas viene dada por la ecuación 19.17:

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En este caso, no hay cambio de entropía en el medio y, por lo tanto, la variación de entropía del gas es también la variación de entropía del universo:

$$\Delta S_{\text{u}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19.19$$

Obsérvese que, como V_2 es mayor que V_1, la variación de entropía del universo para este proceso irreversible es positiva; es decir, la entropía del universo aumenta. Esto resulta ser también una propiedad general:

En un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

Si el volumen final en la expansión libre fuese menor que el inicial, la entropía del universo disminuiría, pero esto no ocurre. Un gas no se contrae libremente por sí mismo hasta ocupar un volumen menor.* Esto nos lleva a otro enunciado del segundo principio de la termodinámica:

En cualquier proceso, la entropía del universo nunca disminuye.

* Lo que en realidad sucede, es que la probabilidad de que un gas se contraiga libremente hasta un volumen más pequeño es minúscula (excepto cuando el gas sólo contiene un número extremadamente pequeño de moléculas).

Ejemplo 19.8 Expansión libre de un gas ideal

Determinar la variación de entropía que tiene lugar en la expansión libre de 0,75 moles de un gas ideal de $V_1 = 1{,}5$ L a $V_2 = 3$ L.

PLANTEAMIENTO En la expansión libre de un gas ideal, las temperaturas inicial y final son las mismas. Por lo tanto, la variación de entropía ΔS en este proceso irreversible es equivalente a la que tiene lugar en un proceso isotermo de V_1 a V_2 en forma reversible. Para el proceso isotermo $\Delta E_{int} = 0$, luego $Q = W_{por}$. Por lo tanto, primero calculamos Q y después establecemos que $\Delta S = Q/T$.

SOLUCIÓN

1. La variación de entropía es la misma que tiene lugar en un proceso isotermo de V_1 a V_2:
$$\Delta S = \Delta S_{isotermo} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q}{T}$$
2. El calor Q que absorbería el gas en la expansión isoterma a la temperatura T es igual al trabajo realizado por el gas durante la expansión:
$$Q = W_{por} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$
3. Sustituir este valor de Q para calcular ΔS:
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = (0{,}75 \text{ mol})(8{,}31 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}) \ln 2$$
$$= \boxed{4{,}3 \text{ J/K}}$$

COMPROBACIÓN En el paso 3, las unidades son joules por kelvin, ya que los moles quedan anulados. Joules por kelvin son las unidades correctas para los cambios de entropía porque, por definición, $\Delta S = \int dQ/T$.



COMPROBACIÓN CONCEPTUAL 19.1

Un organismo vivo consta de materia altamente organizada. ¿Constituye el crecimiento de un organismo vivo una violación del segundo principio de la termodinámica? Es decir, ¿durante el transcurso de este proceso aumenta o disminuye la entropía del universo?

ΔS para procesos a presión constante Cuando una sustancia se calienta desde la temperatura T_1 a la temperatura T_2 a presión constante, el calor absorbido dQ está relacionado con su cambio de temperatura dT por

$$dQ = C_p\, dT$$

Podemos aproximarnos a la conducción del calor reversible si disponemos de un gran número de focos térmicos con temperaturas comprendidas dentro del intervalo de T_1 a T_2 y con valores muy próximos entre sí. Entonces hay que colocar la sustancia, cuya temperatura inicial es T_1, en contacto con el primer foco, a temperatura ligeramente mayor que T_1, y dejar que la sustancia absorba una pequeña cantidad de calor. Como la transferencia de calor es aproximadamente isoterma, el proceso será aproximadamente reversible. Luego, se coloca la sustancia en contacto con el siguiente foco a una temperatura ligeramente superior, y así sucesivamente hasta que se alcance la temperatura final T_2. Cuando el calor dQ se absorbe reversiblemente, la variación de entropía del sistema es

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

Integrando de T_1 a T_2, obtenemos la variación total de entropía de la sustancia

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad 19.20$$

Este resultado nos da la variación de entropía de una sustancia que se calienta de T_1 a T_2 por medio de cualquier proceso, reversible o irreversible, siempre que la presión final sea igual a la inicial y C_p sea constante. También nos da el cambio de entropía de una sustancia que se enfría. En este caso, T_2 es menor que T_1 y $\ln (T_2/T_1)$ es negativo, dando lugar a una variación negativa de entropía.

PROBLEMA PRÁCTICO 19.5

Determinar la variación de entropía de 1 kg de agua que se calienta de 0 °C a 100 °C a presión constante.

PROBLEMA PRÁCTICO 19.6

Deducir la ecuación 19.20 directamente a partir de la ecuación 19.16.

Ejemplo 19.9 Cambios de entropía durante una transferencia de calor

Se mezcla 1 kg de agua a la temperatura $T_1 = 30$ °C con 2 kg de agua a $T_2 = 90$ °C en un calorímetro de capacidad calorífica despreciable a una presión constante de 1 atm. (*a*) Determinar la variación de entropía del sistema. (*b*) Hallar la variación de entropía del universo.

PLANTEAMIENTO Cuando se mezclan las dos cantidades de agua, se alcanza una temperatura final de equilibrio T_f, que puede determinarse igualando el calor perdido por una de las partes con el calor ganado por la otra. Para calcular la variación de entropía experimentada por cada una de las cantidades de agua, consideraremos un calentamiento isobárico reversible de la masa de 1 kg de agua de 30 °C a T_f y un enfriamiento isobárico de la masa de 2 kg de 90 °C a T_f utilizando la ecuación 19.20. El cambio de entropía del sistema es la suma de las variaciones de entropía de ambas cantidades. La variación de entropía del universo es la suma de las variaciones de entropía del sistema y de su medio. Para hallar la variación de entropía del medio, se supone que no escapa calor del calorímetro durante el tiempo que tarda el agua en alcanzar su temperatura final.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Calcular T_f asumiendo que el calor perdido es igual al calor ganado:

$$T_f = 70\ °\text{C} = 343\ \text{K}$$

2. Utilizar el resultado de T_f y la ecuación 19.20 para calcular ΔS_1 y ΔS_2:

$$\Delta S_1 = \int_1^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p\,dT}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_p \ln\frac{T_f}{T_1} = m_1 c_p \ln\frac{T_f}{T_1}$$

$$= (1{,}00\ \text{kg})(4{,}184\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}) \ln\frac{343\ \text{K}}{303\ \text{K}} = 0{,}519\ \text{kJ/K}$$

$$\Delta S_2 = (2{,}00\ \text{kg})(4{,}184\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}) \ln\frac{343\ \text{K}}{363\ \text{K}} = -0{,}474\ \text{kJ/K}$$

3. Sumar ΔS_1 y ΔS_2 para hallar la variación total de entropía del sistema:

$$\Delta S_{sistema} = \boxed{+0{,}045\ \text{kJ/K}}$$

(*b*) 1. El calorímetro está aislado, de modo que el medio no cambia:

$$\Delta S_{medio} = 0$$

2. Sumar $\Delta S_{sistema}$ y ΔS_{medio} para obtener la variación de entropía del universo:

$$\Delta S_u = \boxed{+0{,}045\ \text{kJ/K}}$$

COMPROBACIÓN El resultado de la parte (*b*) es un número positivo, como era de esperar. (El proceso es irreversible y la variación de entropía del universo no es nunca negativa.)

ΔS en una colisión perfectamente inelástica Como la energía mecánica se transforma en energía térmica interna en una colisión inelástica, tal proceso es claramente irreversible. La entropía del universo debe, por lo tanto, crecer. A modo de ejemplo, consideremos un bloque de masa m que cae desde una altura h y sufre un choque perfectamente inelástico contra el suelo. Supongamos que el bloque, el suelo y la atmósfera están todos a la temperatura T, que no varía de forma significativa durante el proceso. Si consideramos el bloque, el suelo y la atmósfera como nuestro sistema térmicamente aislado, nada de calor entra o sale del sistema. Su estado ha cambiado porque su energía interna se ha incrementado en una cantidad mgh. Esta variación es la misma que si añadiésemos calor $Q = mgh$ al sistema de temperatura constante T. Para calcular la variación de entropía del sistema, consideremos así un proceso reversible en el que se añada calor $Q_{rev} = mgh$ a temperatura T constante. De acuerdo con la ecuación 19.12, la variación de entropía es entonces

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{mgh}{T}$$

Este valor positivo es también la variación de entropía del universo.

ΔS en la conducción del calor de un foco a otro La conducción del calor es también un proceso irreversible y, por lo tanto, la entropía del universo debe crecer. Consideremos el caso simple en que se transfiere un calor Q por conducción

desde un foco caliente a la temperatura T_h a un foco frío a la temperatura T_c. El estado de un foco térmico viene determinado sólo por su temperatura y su energía interna. La variación de entropía de un foco térmico debida a un intercambio de calor es la misma, sea éste reversible o no. Si se añade calor Q en un foco a temperatura T, la entropía del foco aumenta en Q/T. Si se elimina el calor, su entropía disminuye en $-Q/T$. En el caso de la conducción del calor, el foco caliente pierde calor, de manera que su variación de entropía es

$$\Delta S_h = -\frac{Q}{T_h}$$

El foco frío absorbe calor, de modo que su cambio de entropía vale

$$\Delta S_c = +\frac{Q}{T_c}$$

La variación neta de entropía del universo es

$$\Delta S_u = \Delta S_c + \Delta S_h = \frac{Q}{T_c} - \frac{Q}{T_h} \qquad 19.21$$

Obsérvese que como el calor siempre fluye de un foco caliente a un foco frío, la variación de entropía del universo es positiva.

ΔS en un ciclo de Carnot Como un ciclo de Carnot es, por definición, reversible, la variación de entropía del universo después de un ciclo debe ser nula. Este hecho puede demostrarse considerando que el cambio de entropía total de los focos es cero. (Como una máquina de Carnot funciona a lo largo de un ciclo, la variación de entropía de la propia máquina es cero, de modo que la variación de entropía del universo es justamente la suma de las variaciones de entropía de los focos.) El cambio de entropía del foco caliente es $\Delta S_h = -(Q_h/T_h)$, donde Q_h es el calor que éste cede. El cambio de entropía del foco frío es $\Delta S_c = +(Q_c/T_c)$, donde Q_c es el calor que éste absorbe. Estas cantidades de calor vienen relacionadas por la definición de temperatura termodinámica (ecuación 19.7)

$$\frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h} \qquad \left(\text{o} \quad \frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}\right)$$

El cambio de entropía del universo es, por lo tanto,

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{máquina}} + \Delta S_h + \Delta S_c = 0 - \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

La variación de entropía del universo es cero, como era de esperar.

Obsérvese que hemos ignorado cualquier cambio de entropía asociado a la energía transferida en forma de trabajo desde la máquina de Carnot a su medio. Si este trabajo se emplea en elevar un peso, o realizar algún otro proceso ordenado, entonces no hay cambio de entropía. Sin embargo, si este trabajo se utiliza para empujar un bloque de un lado a otro de la superficie de una mesa en la que hay rozamiento, entonces existe un aumento adicional de entropía asociado a este trabajo.

Ejemplo 19.10 Cambios de entropía en un ciclo de Carnot

Durante cada ciclo, una máquina de Carnot extrae 100 J de energía de un foco a 400 K, realiza un trabajo y elimina calor en otro foco a 300 K. Calcular la variación de entropía de cada foco en cada ciclo y demostrar que la variación de entropía del universo es cero en el caso de este proceso reversible.

PLANTEAMIENTO Como la máquina trabaja en ciclos, su variación de entropía es cero. Por lo tanto, calcularemos la variación de entropía de cada foco en cada ciclo, y las sumaremos para obtener el cambio de entropía del universo.

SOLUCIÓN

1. El cambio de entropía del universo es igual a la suma de los cambios de entropía de los focos: $\Delta S_u = \Delta S_{400} + \Delta S_{300}$

2. Calcular el cambio de entropía del foco caliente: $\Delta S_{400} = -\dfrac{Q_h}{T_h} = -\dfrac{100\text{ J}}{400\text{ K}} = \boxed{-0{,}250\text{ J/K}}$

3. El cambio de entropía del foco frío es Q_c dividido por T_c, donde $Q_c = Q_h - W$: $\Delta S_{300} = \dfrac{Q_c}{T_c} = \dfrac{Q_h - W}{T_c}$

4. Utilizaremos $W = \varepsilon_C Q_h$ (ecuación 19.2) para relacionar W con Q_h. El rendimiento es el de Carnot (ecuación 19.6): $W = \varepsilon Q_h$, donde $\varepsilon = \varepsilon_C = 1 - (T_c/T_h)$,

   de modo que $W = \left(1 - \dfrac{T_c}{T_h}\right)Q_h$

5. Calcular el cambio de entropía del foco frío:

$$\Delta S_{300} = \frac{Q_h - W}{T_c} = \frac{Q_h - Q_h\left(1 - \dfrac{T_c}{T_h}\right)}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h}$$

$$= \frac{100\text{ J}}{400\text{ K}} = \boxed{0{,}250\text{ J/K}}$$

6. Aplicar estos resultados en el paso 1 para determinar el cambio de entropía del universo:

$$\Delta S_u = \Delta S_{400} + \Delta S_{300}$$

$$\Delta S_u = -0{,}250\text{ J/K} + 0{,}250\text{ J/K} = \boxed{0{,}000\text{ J/K}}$$

COMPROBACIÓN El cambio de entropía del universo es positivo, como exige el segundo principio de la termodinámica.

OBSERVACIÓN Supongamos una máquina ordinaria, no reversible, que absorbe 100 J por ciclo del foco caliente. Como su rendimiento debe ser menor que el de una máquina de Carnot, realizaría menos trabajo y cedería más calor al foco frío. El cambio de entropía del foco frío sería mayor que la disminución de entropía del foco caliente, y el cambio de entropía del universo sería positivo.

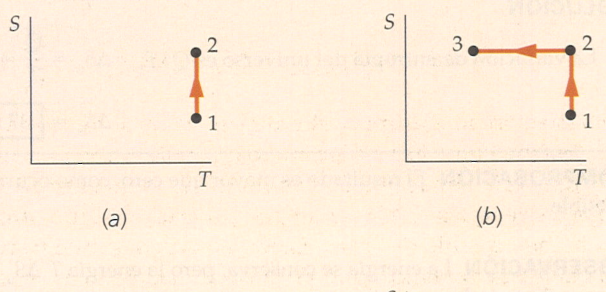
Ejemplo 19.11 El diagrama *ST* — *Conceptual*

Como la entropía es una función de estado, los procesos termodinámicos pueden representarse en diagramas *ST*, *SV* o *SP*, en lugar de en los diagramas *PV* que hemos utilizado hasta ahora. Hacer un esquema del ciclo de Carnot en un diagrama *ST*.

PLANTEAMIENTO El ciclo de Carnot consta de una expansión isoterma reversible, una expansión adiabática reversible, una compresión isoterma reversible y una compresión adiabática reversible. Durante los procesos isotermos, el calor se absorbe o cede a temperatura constante, de modo que S aumenta o disminuye a T constante. Durante los procesos adiabáticos, la temperatura cambia, pero como $\Delta Q_{rev} = 0$, S es constante.

SOLUCIÓN

1. Durante la expansión isoterma (1-2 en la figura 19.11*a*), el calor se absorbe reversiblemente, de modo que S crece a T constante:
2. Durante la expansión adiabática reversible (2-3 en la figura 19.11*b*), la temperatura disminuye, mientras que S es constante:
3. Durante la compresión isoterma (3-4 en la figura 19.11*c*), el calor se cede reversiblemente y S decrece a T constante:
4. Durante la compresión adiabática reversible (4-1 en la figura 19.11*d*), la temperatura crece, mientras que S es constante:



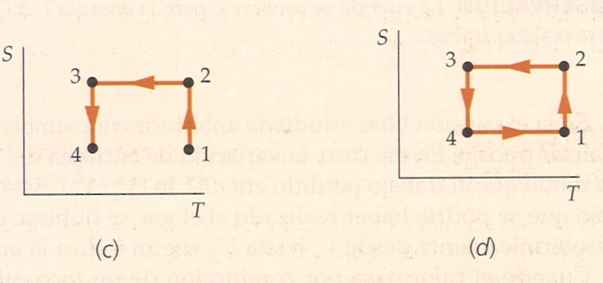


FIGURA 19.11 Diagrama *ST* de un ciclo de Carnot para un gas ideal.

COMPROBACIÓN El diagrama de S frente a T es una curva cerrada, como era de esperar. Esto es lo esperado para un ciclo completo, porque ambas, S y T, son funciones de estado.

OBSERVACIÓN El ciclo de Carnot es un rectángulo cuando se representa en un diagrama *ST*.

19.6 ENTROPÍA Y DISPONIBILIDAD DE LA ENERGÍA

Cuando tiene lugar un proceso irreversible, la energía se conserva, pero parte de la energía se "desperdicia", en el sentido de que no es útil para realizar trabajo. Consideremos un bloque de masa m que cae al suelo. La variación de entropía del universo originada por este proceso es mgh/T. Cuando el bloque estaba a una altura h, se podría haber utilizado su energía potencial mgh para realizar trabajo útil. Después de la colisión inelástica del bloque con el suelo, esta energía deja de ser utilizable porque se ha transformado en energía interna desordenada del bloque y su medio.

La energía que ha dejado de ser útil es igual a $mgh = T\,\Delta S_u$. Este resultado es general:

> En un proceso irreversible, una cantidad de energía igual a $T\,\Delta S_u$ resulta inútil para la realización de trabajo, siendo T la temperatura del foco más frío disponible.

Para simplificar, llamaremos a la energía que resulta inútil para producir trabajo, "trabajo perdido":

$$W_{\text{perdido}} = T\,\Delta S_u \qquad 19.22$$

Ejemplo 19.12 La caja deslizante reexaminada

Supongamos que la caja estudiada en las figuras 19.9*a* y *b* tiene una masa de 2,4 kg y se desliza con una velocidad $v = 3$ m/s antes de chocar contra la pared fija y detenerse. La temperatura T del bloque, mesa y medio exterior es 293 K y no cambia apreciablemente cuando el bloque se detiene. Determinar la variación de entropía del universo.

PLANTEAMIENTO La energía mecánica inicial del bloque, $\frac{1}{2}Mv^2$, se convierte en energía interna del sistema caja-pared-medio exterior. El cambio de entropía es equivalente a lo que ocurriría si el calor $Q = \frac{1}{2}Mv^2$ se cediera reversiblemente al sistema.

SOLUCIÓN

1. La variación de entropía del universo es Q/T:

$$\Delta S_u = \frac{Q}{T} = \frac{\frac{1}{2}Mv^2}{T} = \frac{\frac{1}{2}(2{,}4\ \text{kg})(3{,}0\ \text{m/s})^2}{293\ \text{K}}$$

$$\Delta S_u = \boxed{37\ \text{mJ/K}}$$

COMPROBACIÓN El resultado es mayor que cero, como ocurre siempre en un proceso irreversible.

OBSERVACIÓN La energía se conserva, pero la energía $T\,\Delta S_u = \frac{1}{2}Mv^2$ deja de ser utilizable para realizar trabajo.

En la expansión libre estudiada anteriormente también se perdió la capacidad de realizar trabajo. En ese caso, la variación de entropía del universo era $nR\ln(V_2/V_1)$, de modo que el trabajo perdido era $nRT\ln(V_2/V_1)$. Este valor es la cantidad de trabajo que se podría haber realizado si el gas se hubiese expansionado cuasiestática e isotérmicamente desde V_1 hasta V_2, según indica la ecuación 19.17.

Cuando el calor pasa por conducción de un foco caliente a un foco frío, la variación de entropía del universo viene dada por la ecuación 19.21 y el trabajo perdido es

$$W_{\text{perdido}} = T_c\,\Delta S_u = T_c\left(\frac{Q}{T_c} - \frac{Q}{T_h}\right) = Q\left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right)$$

Podemos ver que este trabajo es precisamente el que podría haberse realizado mediante una máquina de Carnot que operase entre dos focos, absorbiendo calor Q del foco frío y realizando un trabajo $W = \varepsilon_C Q$, donde $\varepsilon_C = 1 - T_c/T_h$.

19.7 ENTROPÍA Y PROBABILIDAD

La entropía, que es una medida del desorden de un sistema, está relacionada con la probabilidad. Esencialmente, un estado de orden elevado tiene una probabilidad pequeña, mientras que un estado de orden bajo, tiene una probabilidad alta. Así pues, en un proceso irreversible, el universo se desplaza de un estado de baja probabilidad a otro de probabilidad elevada.

Consideremos una expansión libre en la que un gas se expansiona desde un volumen inicial V_1 a un volumen final $V_2 = 2V_1$. La variación de entropía del universo para este proceso viene dada por la ecuación 19.19:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2$$

¿Por qué es irreversible este proceso? ¿Por qué no puede comprimirse el gas por sí mismo volviendo a su volumen original? Como en ello no intervendría ningún cambio de energía, una compresión no violaría el primer principio de la termodinámica. La razón consiste simplemente en que dicha compresión resulta extremadamente *improbable*.

Ejemplo 19.13 La probabilidad de una contracción libre

Supóngase que un gas de sólo 10 moléculas ocupa un cubo. ¿Cuál es la probabilidad de que todas las moléculas estén en la mitad izquierda del cubo en un instante dado?

PLANTEAMIENTO La probabilidad de que una molécula particular se encuentre en la mitad izquierda del recipiente en un instante dado es $\frac{1}{2}$. Utilizando esta información, ¿podemos calcular la probabilidad de que las 10 moléculas estén en la mitad izquierda en un instante dado?

SOLUCIÓN

1. La probabilidad de que una molécula esté en la mitad izquierda es la misma que la de que esté en la mitad derecha:

   La probabilidad de que cualquier molécula particular esté en la mitad izquierda del recipiente en un instante dado es $\frac{1}{2}$.

2. La probabilidad de que las moléculas 1 y 2 estén ambas en la mitad izquierda (en un instante dado) es la probabilidad de que la molécula 1 esté en la mitad izquierda multiplicada por la probabilidad de que la molécula 2 esté en la mitad izquierda:

   La probabilidad de que cualesquiera dos moléculas estén ambas en la mitad izquierda (en un instante dado) es $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$.
   Las probabilidades son iguales si las moléculas 1 y 2 están ambas en la mitad izquierda, ambas en la mitad derecha, la molécula 1 en la mitad izquierda y la 2 en la derecha o si la molécula 2 está en la mitad izquierda y la 1 en la derecha. La probabilidad para cualquiera de estas opciones es $\frac{1}{4}$:

3. La probabilidad de que las moléculas 1, 2 y 3 estén todas en la mitad izquierda en un tiempo dado es igual a la probabilidad de que las moléculas 1 y 2 estén ambas en la mitad izquierda multiplicada por la probabilidad de que la molécula 3 esté en la mitad izquierda:

   La probabilidad de que cualesquiera tres moléculas estén todas en la mitad izquierda (en un instante dado) es
   $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$.

4. Continuando con esta línea de razonamiento para determinar la probabilidad de que las 10 moléculas estén en la mitad izquierda conduce a:

   La probabilidad de que las 10 moléculas estén todas en la mitad izquierda (en un instante dado) es: $\boxed{\left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024}}$

COMPROBACIÓN De manera intuitiva sabemos que la probabilidad de que las 10 moléculas estén todas en el lado izquierdo, en un instante dado, es bastante pequeña. Es la misma probabilidad asociada a la obtención de 10 veces cara en una serie de 10 lanzamientos de una moneda.

Aunque esta probabilidad es muy pequeña, no sería demasiado sorprendente ver que esto ocurriera alguna vez. Por ejemplo, si examinamos el gas una vez por segundo, se podría esperar que se viese esta situación una vez cada 1024 segundos, aproximadamente una vez cada 17 minutos. Si empezásemos el experimento con las 10 moléculas distribuidas al azar y luego nos las encontrásemos todas en la mitad izquierda del volumen original, la entropía del universo habría *disminuido* en $nR \ln 2$. Sin embargo, esta disminución es extraordinariamente pequeña, puesto que el número de moles correspondiente a 10 moléculas es únicamente del orden de 10^{-23}. Aun así, violaría el enunciado de la entropía del segundo principio de la termodinámica, que afirma que la entropía del universo nunca disminuye en cualquier proceso que se realice. Por lo tanto, si deseamos aplicar el segundo principio a sistemas microscópicos, tales como un pequeño número de moléculas, debemos considerarlo más bien como un postulado de *probabilidad*.

Podemos relacionar la probabilidad de que un gas se comprima a sí mismo espontáneamente hacia un volumen más pequeño con la variación de su entropía. Si el volumen original es V_1, la probabilidad p de hallar N moléculas en un volumen menor V_2 es

$$p = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

Tomando logaritmos naturales de ambos miembros de esta ecuación, se tiene

$$\ln p = N \ln \frac{V_2}{V_1} = nN_A \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19.23$$

donde n es el número de moles y N_A el número Avogadro. La variación de entropía del gas es

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19.24$$

Comparando las ecuaciones 19.23 y 19.24, vemos que

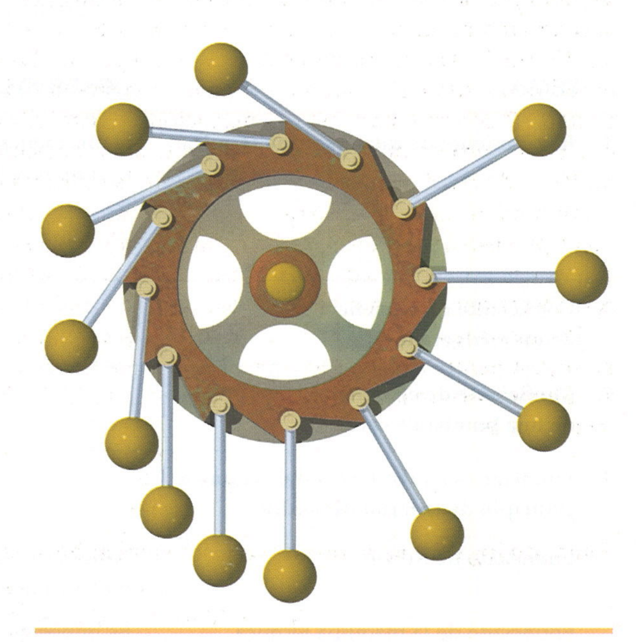
$$\Delta S = \frac{R}{N_A} \ln p = k \ln p \qquad 19.25$$

siendo k la constante de Boltzmann.

Puede resultar preocupante descubrir que los procesos irreversibles, como la compresión espontánea de un gas o la conducción espontánea de calor de un cuerpo frío a otro caliente, son únicamente improbables y no imposibles, puesto que, como acabamos de ver, si consideramos un sistema formado por un número muy pequeño de moléculas, existe una probabilidad razonable de que se produzca un proceso de este tipo. Sin embargo, *la termodinámica, por su propia naturaleza, solamente es aplicable a sistemas macroscópicos*, es decir, a sistemas con un número de moléculas grande. Consideremos, por ejemplo, lo que ocurriría si intentásemos medir la presión de un gas formado sólo por 10 moléculas. La presión variaría caprichosamente dependiendo de que cero, una, dos, o más moléculas estuviesen chocando contra la pared del recipiente en el instante en que efectuamos la medida. Las variables macroscópicas de presión y temperatura no son aplicables a un sistema microscópico de sólo 10 moléculas.

Según se vaya incrementando el número de moléculas del sistema, la probabilidad de que se produzca un proceso irreversible disminuye rapidísimamente. Por ejemplo, si tenemos 50 moléculas en un recipiente, la probabilidad de que todas ellas se concentren en la mitad izquierda del mismo es $(\frac{1}{2})^{50} \approx 10^{-15}$. Es decir, si examinásemos el gas una vez por segundo, podríamos esperar ver las 50 moléculas en dicha mitad alrededor de una vez cada 10^{15} segundos, o sea, ¡una vez cada 36 millones de años! En el caso de 1 mol $= 6 \times 10^{23}$ moléculas, la probabilidad de que todas ellas se encuentren en la mitad izquierda del volumen es extremadamente pequeña, tan pequeña que es esencialmente nula. Así pues, en el caso de sistemas macroscópicos, la probabilidad de que el resultado de un proceso sea una disminución de la entropía del universo, es tan extremadamente pequeña, que la diferencia entre improbable e imposible queda totalmente difuminada.

La perpetua batalla por el movimiento perpetuo



La rueda sólo parece estar desequilibrada. Sin embargo, obsérvese que hay más bolas a la izquierda del eje que a la derecha. Un cálculo del centro de masas mostrará que está localizado justo debajo del eje. (Reduciendo el número de bolas a cuatro, este calculo resulta relativamente simple.)

El ser humano sueña con realizar trabajo sin dar nada a cambio. Los motores de movimiento perpetuo que hacen trabajo sin gastar energía, o que son completamente eficientes, están en el centro de estos sueños. Pero el movimiento perpetuo no puede funcionar. Los físicos clasifican estos motores o máquinas de movimiento perpetuo (o simplemente móviles perpetuos) en dos categorías o especies según el principio de la termodinámica que infringen.

Los móviles perpetuos de primera especie violan el primer principio de la termodinámica, ya que pretenden crear energía de la nada o crear más energía que la que ellos gastan. Los primeros intentos conocidos de móviles perpetuos incluían movimientos de rotación y gravedad. Una rueda en equilibrio inestable tenía varillas articuladas que supuestamente originaría en la rueda un movimiento perpetuo de rotación hacia un lado. Otro diseño, preferido por Leonardo da Vinci, incluía una rueda hidráulica que propulsaba un molino y una bomba que elevase el agua a una altura suficiente para impulsar la rueda hidráulica.[1] Ninguno de estos intentos tenía en cuenta la energía necesaria para mover las varillas articuladas en relación con la rueda, ni la energía perdida en hacer girar la propia rueda hidráulica.

Posteriormente, la flotación (empuje ascensional) y el movimiento de rotación formaron parte de los intentos más frecuentes de lograr el movimiento perpetuo.[2] Los diseños de ruedas y cinturones de flotación incluían bolsas de aire, cadenas y manguitos conectados.[3] Ninguno de los diseños de ruedas y cinturones de flotación tenía en cuenta el trabajo necesario para llenar las bolsas de aire, ni para mover los pesos de las partes internas.

Los móviles perpetuos de segunda especie violan el segundo principio de la termodinámica. Estos motores no pretenden crear energía. Se trata de máquinas térmicas o de vapor con rendimientos imposibles. Una de las máquinas más famosas era el Zeromotor, propuesto por John Gamgee en 1880 para propulsar hélices de barcos.[4] El Zeromotor era un motor de amoníaco expresamente diseñado. Como el amoníaco hierve a una temperatura cercana a 0 °C, el amoníaco líquido se podría inyectar en un cilindro provisto de un pistón. El amoníaco se expandiría y empujaría al pistón. El acto de empujar el pistón enfriaría el amoníaco lo suficiente para condensarlo, expandirlo de nuevo y completar el ciclo sin absorber o ceder calor. Esto contradice directamente el trabajo de Carnot. Por supuesto, el Zeromotor no funcionó. Ni ninguna otra máquina basada en la violación del segundo principio de la termodinámica. El vapor nunca se condensa, y la máquina térmica nunca termina un solo ciclo completo.

La Academia Francesa de las Ciencias declaró que la búsqueda de la máquina de movimiento perpetuo era una pérdida de tiempo cuando en 1775 sometió a votación no examinar patentes de estas máquinas.[5] En 1856, no se recomendaba la presentación de patentes para máquinas de movimiento perpetuo en las oficinas de patentes de los Estados Unidos o de la Gran Bretaña.[6] En cualquier caso, sigue habiendo gente que pretende lograr trabajo gratis. Todavía es posible ver anuncios recientes de máquinas que crean más energía que la que gastan[7]. También es posible encontrar científicos disgustados por la última patente no desarrollada[8] que pasó inadvertida por la Oficina de Patentes y Marcas Registradas de los Estados Unidos.[9] La perpetua batalla acerca del movimiento perpetuo prosigue con fuerza, pero los físicos son ahora capaces de explicar por qué no es posible.

1 Leonardo3, "Pompe Meccaniche e a Moto Perpetuo", *Codex Atlanticus*, Milan: Leonardo3 srl, 2005.
2 "Austin's Perpetual Motion", *Scientific American*, Mar. 27, 1847, Vol. 2, No. 27, 209.
3 Diamond, David, "Gravity-Actuated Fluid Displacement Power Generator", United States Patent 3,934,964, Jan. 27, 1976.
4 Park, Robert, *Voodoo Science*. Oxford: Oxford University Press, 2000, 129–130.
5 Ward, James, *Naturalism and Agnosticism, Vol I.* London: Black, 1906.
6 "Patent Correspondence", *Scientific American*, Sep. 1856, Vol. 20, No. 1, 343.
7 Wine, Byron, "Energy Information". http://byronw.www1host.com/as of July, 2006.
8 Voss, David, "'New Physics' Finds a Haven at the Patent Office", *Science*, May 21, 1999, Vol. 284, No. 5418, 1252–1254.
9 Collins, G. P., "There's No Stopping Them", *Scientific American*, Oct. 22, 2002, 41.

Resumen

El segundo principio de la termodinámica es una ley fundamental de la naturaleza.

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
1. Rendimiento de una máquina térmica	Si una máquina térmica extrae calor Q_h de un foco caliente, realiza un trabajo W y cede calor Q_c a un foco frío, el rendimiento es $\varepsilon = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$	19.2
2. Coeficiente de eficiencia de un refrigerador	$\eta = \frac{Q_c}{W}$	19.3
3. Coeficiente de eficiencia de una bomba de calor	$\eta_{BC} = \frac{Q_h}{W}$	19.8
4. Enunciados equivalentes del segundo principio de la termodinámica		
Enunciado de Kelvin	Ningún sistema puede extraer energía en forma de calor de un solo foco y convertirla completamente en trabajo sin que se produzcan cambios en el sistema o en el medio.	
Enunciado de la máquina térmica	Es imposible que una máquina térmica que trabaja cíclicamente extraiga calor de un foco y lo transforme completamente en trabajo sin que se produzca *ningún otro efecto*.	
Enunciado de Clausius	Es imposible un proceso cuyo único resultado final sea transferir energía en forma de calor de un objeto frío a otro más caliente.	
Enunciado del refrigerador	Es imposible para un refrigerador, que opera cíclicamente, producir *sólo el efecto* de extraer calor de un cuerpo frío y devolver la misma cantidad de calor a otro caliente.	
Enunciado de la entropía	La entropía del universo (sistema más medio) nunca puede decrecer.	
5. Condiciones de un proceso reversible	1. La energía mecánica no se transforma en calor por rozamiento, fuerzas viscosas u otras fuerzas disipativas. 2. La transferencia de energía en forma de calor sólo puede tener lugar entre objetos cuyas temperaturas difieran en una cantidad infinitesimal. 3. El proceso debe ser cuasiestático, de modo que el sistema siempre esté en equilibrio (o infinitesimalmente próximo a un estado de equilibrio).	
6. Máquina de Carnot	Una máquina de Carnot es una máquina reversible que opera entre dos focos, siguiendo un ciclo formado por:	
Ciclo de Carnot	1. Una expansión isoterma cuasiestática que absorbe calor a la temperatura T_h. 2. Una expansión adiabática cuasiestática hasta una temperatura más baja. 3. Una compresión isoterma cuasiestática que cede calor a la temperatura T_c. 4. Una compresión adiabática cuasiestática que lleva el sistema al estado original.	
Rendimiento de Carnot	$\varepsilon_C = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$	19.6
7. Temperatura termodinámica	El cociente entre las temperaturas termodinámicas de dos focos viene definido por el cociente entre los calores cedido y absorbido por una máquina de Carnot entre dichos focos: $\frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h}$	19.7
	Además, el punto triple del agua tiene una temperatura de 273,16 K.	

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES
8. **Entropía**	La entropía es una medida del desorden de un sistema. La diferencia de entropía entre dos estados próximos viene dada por $$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad 19.12$$ donde dQ_{rev} es el calor cedido al sistema en un proceso reversible que conecte dichos estados. La variación de entropía de un sistema puede ser positiva o negativa.
Entropía y pérdida de la capacidad de realizar trabajo	Durante un proceso irreversible, la entropía del universo S_u aumenta y una cierta cantidad de energía $$W_{perdido} = T\,\Delta S_u \quad 19.22$$ resulta inutilizable para realizar trabajo.
Entropía y probabilidad	La entropía está relacionada con la probabilidad. Un sistema altamente ordenado tiene baja probabilidad y baja entropía. Un sistema aislado evoluciona hacia un estado de alta probabilidad, orden bajo y elevada entropía.

Respuestas a las comprobaciones conceptuales

19.1 No. El desarrollo de un organismo vivo se hace a expensas de un gran aumento del desorden en otro lugar. Gran parte de este desorden puede tener su origen en el Sol, donde las reacciones nucleares generan un crecimiento en el desorden, y por tanto un aumento de entropía.

Respuestas a los problemas prácticos

19.1 (*a*) 52,5 J, (*b*) 97,5 J

19.2 250 kJ

19.3 (*a*) 40%, (*b*) 80 kJ

19.4 30%

19.5 $\Delta S = 1{,}31$ kJ/K

Problemas

En algunos problemas se dan más datos de los realmente necesarios; en otros pocos, deben aportarse algunos datos a partir de conocimientos generales, fuentes externas o estimaciones lógicas.

En los datos numéricos sin coma decimal se deben considerar significativos todos los dígitos, incluidos los ceros a la derecha del último diferente de cero.

- • Concepto simple, un solo paso, relativamente fácil
- •• Nivel intermedio, puede exigir síntesis de conceptos
- ••• Desafiante, para alumnos avanzados
- SSM La solución se encuentra en el *Manual de soluciones*
- Los problemas consecutivos que están sombreados son problemas relacionados.

PROBLEMAS CONCEPTUALES

1 • **Aplicación a la ingeniería** Los motores de gasolina de los modernos automóviles tienen rendimientos de alrededor del 25%. ¿Aproximadamente qué porcentaje del calor de combustión no se usa para producir trabajo sino como calor cedido? (*a*) 25%, (*b*) 50%, (*c*) 75%, (*d*) 100%, (*e*) No se puede saber con los datos suministrados.

2 • Si una máquina térmica produce 100 kJ de trabajo por ciclo y cede 400 kJ de calor, ¿cuál es su rendimiento? (*a*) 20%, (*b*) 25%, (*c*) 80%, (*d*) 400%, (*e*) No se puede saber con los datos suministrados.

3 • Si una máquina térmica absorbe 600 kJ de calor por ciclo y cede 480 kJ de calor por ciclo, ¿cuál es su rendimiento? (*a*) 20%, (*b*) 80%, (*c*) 100%, (*d*) No se puede saber con los datos suministrados.

4 • Explicar lo que distingue a un refrigerador de una bomba de calor.

5 • El coeficiente de eficiencia de un acondicionador de aire es matemáticamente idéntico al de un refrigerador, es decir, $\eta_{AA} = \eta_{ref} = Q_c/W$. Sin embargo, el coeficiente de eficiencia de una bomba de calor se define de manera diferente, $\eta_{BC} = Q_h/W$. Explicar con claridad por qué los dos coeficientes de eficiencia se definen de manera diferente. Sugerencia: *pensar en el fin último de los tres dispositivos*. SSM

6 • Explicar por qué con sólo abrir el refrigerador no podemos refrescar nuestra cocina en un día caluroso. ¿Por qué se refresca una habitación cuando ponemos en marcha el acondicionador de aire y no cuando abrimos la puerta del refrigerador?

7 • **Aplicación a la ingeniería** ¿Por qué las centrales térmicas se diseñan de modo que la temperatura del vapor de agua utilizado sea la máxima posible?

8 • Para aumentar el rendimiento de una máquina de Carnot, (*a*) ¿se disminuiría la temperatura del foco caliente?, (*b*) ¿se aumentaría la temperatura del foco frío?, (*c*) ¿se aumentaría la temperatura del foco caliente?, (*d*) ¿se modificaría la razón de volumen máximo a volumen mínimo?

9 •• Explicar por qué es verdadero el siguiente enunciado: "Para aumentar el rendimiento de una máquina de Carnot, la diferencia entre las dos temperaturas debe ser lo mayor posible; pero para aumentar el rendimiento de un *refrigerador* que describe un ciclo de Carnot, la diferencia entre las dos temperaturas debe ser lo menor posible." SSM

10 •• Una máquina de Carnot opera entre una temperatura de 27 °C en el foco frío y otra de 127 °C en el foco caliente. Su rendimiento es (*a*) 21%, (*b*) 25%, (*c*) 75%, (*d*) 79%.

11 •• La máquina de Carnot del problema 10 funciona en sentido inverso como un refrigerador. Su coeficiente de eficiencia es (*a*) 0,33, (*b*) 1,3, (*c*) 3,0, (*d*) 4,7.

12 •• En un día húmedo, el vapor de agua se condensa sobre una superficie fría. Durante la condensación, la entropía del agua (*a*) crece, (*b*) permanece constante, (*c*) disminuye, (*d*) puede disminuir o permanecer invariable. Explique su respuesta.

13 •• Un gas ideal efectúa un proceso reversible desde un estado inicial, P_i, V_i, T_i, a un estado final P_f, V_f, T_f. Dos trayectorias posibles son (A) una expansión isoterma, seguida de una compresión adiabática y (B) una compresión adiabática, seguida de una expansión isotérmica. Para estas dos trayectorias, (*a*) $\Delta E_{\text{int A}} > \Delta E_{\text{int B}}$, (*b*) $\Delta S_A > \Delta S_B$, (*c*) $\Delta S_A < \Delta S_B$, (*d*) ninguna de las anteriores es una respuesta correcta.

14 •• La figura 19.12 muestra un ciclo termodinámico en un diagrama *ST*. Identificar este ciclo y representarlo en un diagrama *PV*.

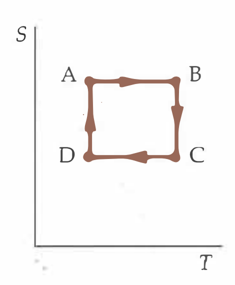


FIGURA 19.12 Problemas 14 y 72

15 •• La figura 19.13 muestra un ciclo termodinámico en un diagrama *SV*. Identificar el tipo de máquina representado por este diagrama.

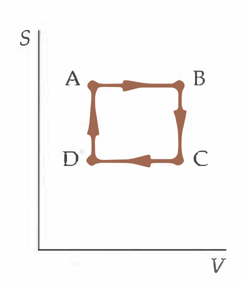


FIGURA 19.13 Problema 15

16 •• Representar un diagrama *ST* del ciclo de Otto. (El ciclo de Otto se trata en la sección 19.1.)

17 •• Representar un diagrama *SV* del ciclo de Carnot para un gas ideal. SSM

18 •• Representar un diagrama *SV* del ciclo de Otto. (El ciclo de Otto se trata en la sección 19.1.)

19 •• La figura 19.14 muestra un ciclo termodinámico para un gas ideal en un diagrama *SP*. Representar el ciclo en un diagrama *PV*.

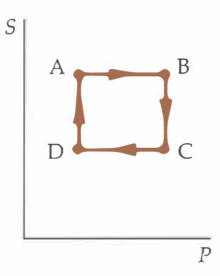


FIGURA 19.14 Problema 19

20 •• **PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Una tarde, la madre de uno de sus amigos entró en su habitación y la encontró hecha un desastre. Ella preguntó a su hijo acerca de cómo llegó a ese estado y él respondió, "Bueno, el destino natural de cualquier sistema cerrado es degenerar hacia niveles de entropía cada vez más grandes. Eso es todo, mamá." Ella respondió con un duro". Sin embargo, podrías limpiar mejor tu habitación." El chico replicó, "Pero eso no se puede hacer. Se violaría el segundo principio de la termodinámica." Analice la respuesta de su amigo. ¿Es correcto lo que le dijo su madre por no hacer la limpieza de su habitación o es de verdad imposible limpiar la habitación?

ESTIMACIONES Y APROXIMACIONES

21 • Haga una estimación del cambio que experimenta su frigorífico cuando lo desplaza desde su cocina hasta un nuevo emplazamiento en el sótano que está 8 °C más frío que su cocina.

22 •• Haga una estimación de la probabilidad de que todas las moléculas que hay en su dormitorio estén localizadas en el armario (abierto) que representa alrededor del 10% del volumen total de la habitación.

23 •• Hacer una estimación del rendimiento máximo de un motor de automóvil con una razón de compresión de 8:1. Suponer que el motor efectúa un ciclo de Otto y que $\gamma = 1{,}4$. (El ciclo de Otto se analiza en la sección 19.1.) SSM

24 •• **PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Durante el verano usted está trabajando como vendedor de electrodomésticos. Un día, su profesora de física entra en su tienda para comprar un nuevo refrigerador. Como desea adquirir el refrigerador de mayor rendimiento posible, le pregunta por los rendimientos de los modelos disponibles. Ella decide volver al día siguiente para comprar el refrigerador más eficiente. Para hacer la venta, usted debe suministrarle los siguientes datos: (*a*) el más alto coeficiente de eficiencia de un refrigerador doméstico, y (*b*) la más alta tasa de eliminación de calor del interior del refrigerador si éste consume 600 W de potencia eléctrica.

25 •• La temperatura media de la superficie del Sol es de unos 5400 K, y la temperatura media de la Tierra es aproximadamente 290 K. La constante solar (la intensidad de luz solar que llega a la órbita terrestre) es de alrededor de $1{,}37\ \text{kW/m}^2$. (*a*) Calcular la potencia total de luz solar que llega a la Tierra. (*b*) Calcular la tasa neta del aumento de entropía que experimenta nuestro planeta debida a esta radiación solar. SSM

26 ••• Una caja de 1,0 L contiene *N* moléculas de un gas ideal y las posiciones de las moléculas se observan 100 veces por segundo. Calcular el tiempo medio que tardarían todas las moléculas en ocupar

sólo una mitad de la caja si en ella hay (*a*) 10 moléculas, (*b*) 100 moléculas, (*c*) 1000 moléculas y (*d*) 1 mol de moléculas. (*e*) Los vacíos más altos producidos hasta la fecha corresponden a presiones de unos 10^{-12} torr. Si una cámara de vacío típica tiene el mismo volumen que la caja, ¿cuánto tendrá que esperar un físico antes de que todas las moléculas del gas de la cámara de vacío ocupen sólo una de sus mitades? Compárese ese tiempo con la edad del universo, que es de unos 10^{10} años.

MÁQUINAS TÉRMICAS Y REFRIGERADORES

27 • Una máquina térmica con el 20% de rendimiento realiza un trabajo de 100 J en cada ciclo. (*a*) ¿Cuánto calor absorbe del foco caliente en cada ciclo? (*b*) ¿Cuánto calor devuelve al foco frío en cada ciclo? SSM

28 • Una máquina térmica absorbe 400 J de calor y realiza un trabajo de 120 J en cada ciclo. (*a*) ¿Cuál es el rendimiento de la máquina? (*b*) ¿Cuánto calor se cede al foco frío en cada ciclo?

29 • Una máquina térmica absorbe 100 J de calor del foco caliente y cede 60 J de calor al foco frío en cada ciclo. (*a*) ¿Cuál es su rendimiento? (*b*) Si recorre un ciclo en 0,5 s, ¿cuál es la potencia de la máquina?

30 • Un refrigerador absorbe 5 kJ de calor de un foco frío y cede 8 kJ a un foco caliente. (*a*) ¿Cuál es el coeficiente de eficiencia del refrigerador? (*b*) El refrigerador es reversible y funciona como una máquina térmica entre los mismos dos focos. ¿Cuál es su rendimiento?

31 •• La sustancia activa de una máquina térmica es 1,0 mol de un gas ideal. El ciclo empieza a P_1 = 1 atm y V_1 = 24,6 L. El gas se calienta a volumen constante hasta P_2 = 2 atm. Luego, se expande a presión constante hasta V_2 = 49,2 L. Entonces, el gas se enfría a volumen constante hasta que su presión vuelve a ser de 1 atm. Luego, se comprime a presión constante hasta que alcanza de nuevo su estado original. Todas las etapas son reversibles y cuasiestáticas. (*a*) Dibujar un diagrama *PV* del ciclo. Calcular el trabajo realizado, el calor añadido y la variación de energía interna para cada etapa del ciclo. (*b*) Hallar el rendimiento del ciclo. SSM

32 •• Una máquina que utiliza 1 mol de un gas ideal diatómico, efectúa un ciclo que consta de tres pasos: (1) una expansión adiabática desde un volumen de 10 L hasta una presión final de 1 atm y un volumen de 20 L, (2) una compresión a presión constante hasta su volumen original de 10 L, y (3) un calentamiento a volumen constante hasta su presión original. Calcular el rendimiento de este ciclo.

33 •• Una máquina que utiliza 1 mol de un gas ideal inicialmente a V_1 = 24,6 L y T = 400 K funciona en un ciclo que consta de 4 pasos: (1) expansión isotérmica a T = 400 K hasta dos veces su volumen inicial, (2) enfriamiento a volumen constante hasta T = 300 K, (3) compresión isotérmica hasta su volumen original, y (4) calentamiento a volumen constante hasta su temperatura original de 400 K. Supóngase que C_v = 21 J/K. Dibujar el ciclo en un diagrama *PV* y calcular su rendimiento.

34 •• Un mol de un gas ideal monoatómico con un volumen inicial V_1 = 25,0 L sigue el ciclo indicado en la figura 19.15. Todos los procesos son cuasiestáticos. Hallar (*a*) la temperatura de cada estado del ciclo, (*b*) el flujo de calor de cada parte del ciclo y (*c*) el rendimiento del ciclo.

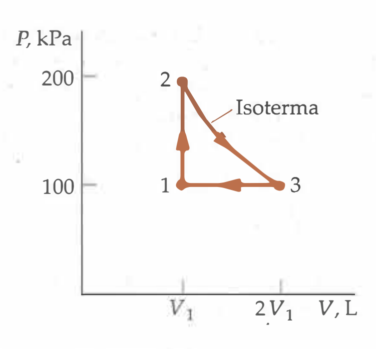


FIGURA 19.15 Problema 34

35 •• Un gas ideal diatómico sigue el ciclo indicado en la figura 19.16. La temperatura del estado 1 es 200 K. Hallar (*a*) las temperaturas de los otros tres estados del ciclo y (*b*) el rendimiento del ciclo.

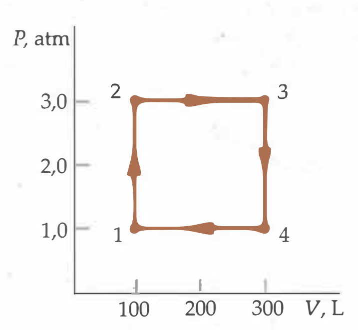


FIGURA 19.16 Problema 35

36 ••• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Recientemente, un viejo diseño de máquina térmica, conocido como la *máquina de Stirling*, ha sido promocionado como un medio de producir potencia a partir de la energía solar. El ciclo de la máquina de Stirling es el siguiente: (1) compresión isoterma del gas que actúa como sustancia activa, (2) calentamiento del gas a volumen constante, (3) expansión isoterma del gas y (4) enfriamiento del gas a volumen constante. (*a*) Dibujar los diagramas *PV* y *ST* del ciclo de Stirling. (*b*) Hallar el cambio de entropía del gas en cada proceso del ciclo y demostrar que la suma de estos cambios es igual a cero.

Examen

37 ••• **APLICACIÓN BIOLÓGICA** "Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, la Naturaleza no ha desarrollado nunca una máquina térmica" —Steven Vogel, *Life's Devices*, Princeton University Press (1988). (*a*) Determinar el rendimiento de una máquina térmica que opera entre la temperatura corporal (98,6 °F) y una temperatura al aire libre típica (70 °F), y comparar el resultado con el rendimiento del cuerpo humano para convertir energía química en trabajo (aproximadamente el 20%). ¿Supone ello una contradicción del segundo principio de la termodinámica? (*b*) A partir del resultado de (*a*) y de un conocimiento general de las condiciones que han de darse para que existan animales de sangre caliente, explicar por qué estos animales no han desarrollado máquinas térmicas para incrementar su energía interna.

38 ••• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** El *ciclo diesel* indicado en la figura 19.17 es una aproximación al comportamiento de un motor diesel. El proceso *ab* es una compresión adiabática, el proceso *bc* es una expansión a presión constante, el proceso *cd* es una expansión adiabática y el proceso *da* es un enfriamiento a volumen constante. Hallar el rendimiento de este ciclo en función de los volúmenes V_a, V_b y V_c.

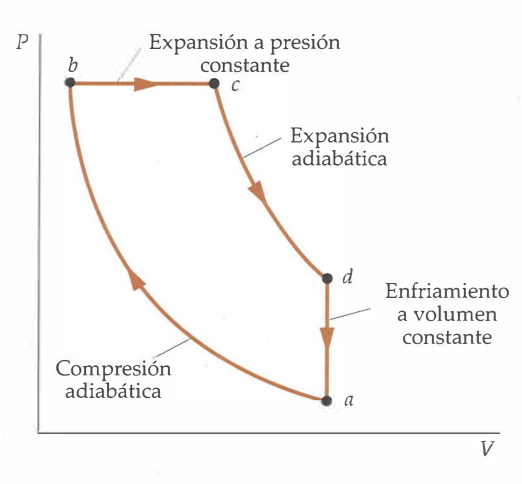


FIGURA 19.17 Problema 38

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

39 •• Un cierto refrigerador extrae 500 J de calor de un foco frío y cede 800 J a un foco caliente. Suponer que el enunciado de la máquina térmica del segundo principio de la termodinámica es falso y demostrar cómo una máquina perfecta que trabaje con este refrigerador puede violar el enunciado del refrigerador del segundo principio de la termodinámica. SSM

40 •• Si dos curvas adiabáticas que representan procesos adiabáticos cuasiestáticos se cortasen en un diagrama *PV*, se podría completar un ciclo mediante un proceso isotermo entre ambas curvas adiabáticas, como se ve en la figura 19.18. Demostrar que este ciclo violaría el segundo principio de la termodinámica.

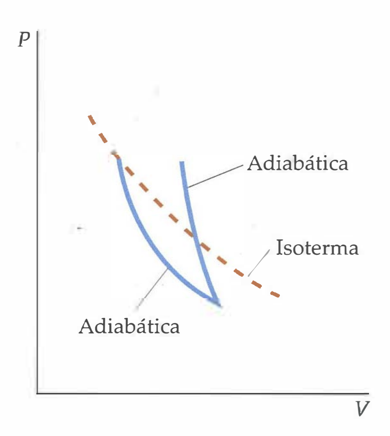


FIGURA 19.18 Problema 40

CICLOS DE CARNOT

41 • Una máquina de Carnot funciona entre dos focos térmicos a temperaturas T_h = 300 K y T_c = 200 K. (*a*) ¿Cuál es su rendimiento? (*b*) Si en cada ciclo absorbe 100 J del foco caliente, ¿cuánto trabajo produce? (*c*) ¿Cuánto calor cede en cada ciclo? (*d*) ¿Cuál es el coeficiente de eficiencia de esta máquina cuando funciona como refrigerador entre los mismos focos? SSM

42 • Un motor extrae 250 J de calor por ciclo de un foco a 300 K y elimina 200 J de calor por ciclo en otro foco a 200 K. (*a*) ¿Cuál es su rendimiento? (*b*) ¿Qué cantidad de trabajo podría haberse obtenido si el motor hubiese sido reversible?

43 •• Una máquina reversible que funciona entre dos focos a temperaturas T_h y T_c tiene un rendimiento del 30 por ciento. Cuando opera como una máquina térmica cede 140 J de calor por ciclo al foco frío. Una segunda máquina que funciona entre estos dos focos también cede 140 J por ciclo al foco frío. Demuéstrese que si la segunda máquina tiene un rendimiento mayor del 30 por ciento, las dos máquinas funcionando juntas violarían el enunciado de la máquina térmica del segundo principio de la termodinámica.

44 •• Una máquina reversible opera entre dos focos a temperaturas T_h y T_c, y tiene un rendimiento del 20 por ciento. Cuando funciona como máquina térmica realiza 100 J de trabajo en cada ciclo. Una segunda máquina que funciona entre estos dos focos realiza también un trabajo de 100 J en cada ciclo. Demuéstrese que si el rendimiento de la segunda máquina fuese mayor del 20 por ciento, las dos máquinas funcionando juntas violarían el enunciado del refrigerador del segundo principio.

45 •• Una máquina de Carnot funciona entre dos focos térmicos como refrigerador. En cada ciclo, se absorben 100 J de calor del foco frío y se ceden 150 J de calor al foco caliente. (*a*) ¿Cuál es el rendimiento de una máquina de Carnot cuando funciona como máquina térmica entre estos dos focos? (*b*) Demuéstrese que ninguna otra máquina que funciona como refrigerador entre estos focos puede tener un coeficiente de eficiencia mayor que 2.

46 •• Una máquina de Carnot opera entre dos focos térmicos a temperaturas T_h = 300 K y T_c = 77 K. (*a*) ¿Cuál es su rendimiento? (*b*) Si absorbe 100 J de calor del foco caliente durante cada ciclo, ¿cuánto trabajo realiza? (*c*) ¿Cuánto calor cede al foco frío durante cada ciclo? (*d*) ¿Cuál es el coeficiente de eficiencia de la máquina cuando funciona como refrigerador entre estos dos focos?

47 •• En el ciclo que se muestra en la figura 19.19, 1,00 mol de un gas ideal diatómico se encuentra inicialmente a una presión de 1,00 atm y una temperatura de 0 °C. El gas se calienta a volumen constante hasta T_2 = 150 °C y luego se expansiona adiabáticamente hasta que su presión vuelve a ser de 1 atm. Luego, se comprime a presión constante hasta su estado original. Calcular (*a*) la temperatura T_3 después de la expansión adiabática, (*b*) el calor absorbido o cedido por el sistema durante cada proceso, (*c*) el rendimiento de este ciclo y (*d*) el rendimiento de un ciclo de Carnot que opere entre las temperaturas extremas del ciclo. SSM

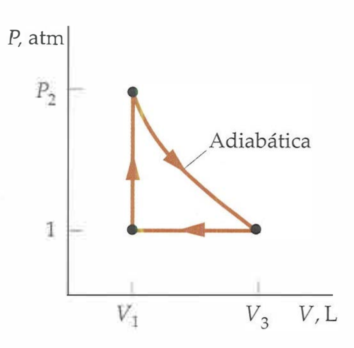


FIGURA 19.19 Problema 47

48 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA, PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Considere que usted forma parte de un equipo que está concluyendo un proyecto de ingeniería mecánica. Su equipo construye una máquina de vapor que toma vapor sobrecalentado a 270 °C y descarga de su cilindro vapor condensado a 50 °C. Su equipo ha medido el rendimiento de la máquina que es del 30 por ciento. (*a*) Compárese este rendimiento con el mejor rendimiento posible para su máquina. (*b*) Si la potencia de salida útil de la máquina es de 200 kW, ¿cuánto calor cede la máquina a los alrededores en una hora?

* BOMBAS DE CALOR

49 • **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA, PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Un ingeniero está diseñando una bomba de calor que es capaz de suministrar calor a una casa a una potencia de 20 kW. La casa está ubicada en un lugar donde, en enero, la temperatura exterior media es de −10 °C y la interior de la fuente de aire caliente para el ventilador de calefacción es 40 °C. (*a*) ¿Cuál es el máximo posible coeficiente de eficiencia de una bomba de calor de Carnot que funciona entre estas temperaturas? (*b*) ¿Cuál debe ser la potencia mínima del motor que se necesita para hacer funcionar la bomba? (*c*) En realidad, el coeficiente de eficiencia de la bomba de calor será sólo el 60% del valor ideal. ¿Cuál es la potencia mínima del motor eléctrico cuando el coeficiente de eficiencia es el 60% del valor ideal? SSM

50 • Un refrigerador tiene una potencia de 370 W. (*a*) ¿Cuál es la máxima cantidad de calor que puede absorber en 1 min si la temperatura interior del mismo es 0 °C y libera calor en una habitación a 20 °C? (*b*) Si el coeficiente de eficiencia del refrigerador es el 70% del correspondiente a un refrigerador reversible, ¿cuánto calor puede absorber del interior en 1 minuto en esas condiciones?

51 •• Un refrigerador posee 370 W de potencia. (*a*) ¿Cuál es la máxima cantidad de calor que puede absorber en 1 min si la temperatura en el interior es de 0 °C y si se cede el calor a una habitación a 35 °C? (*b*) Si el coeficiente de eficiencia del refrigerador es el 70% del de una bomba reversible, ¿cuánto calor puede absorberse del interior en 1 min? ¿Es el coeficiente de eficiencia del refrigerador mayor cuando la temperatura de la habitación es 35 °C o 20 °C? Dar una explicación.

52 ••• **PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Se está instalando una bomba de calor cuyo coeficiente de eficiencia es la mitad del de una bomba de calor reversible. Se planea usar la bomba en noches frías de invierno para elevar la temperatura del aire en un dormitorio. Las dimensiones del dormitorio son 5,00 m × 3,50 m × 2,50 m. La temperatura del aire aumentaría de 63 °F a 68 °F. La temperatura exterior es 35 °F y la temperatura del aire caliente en la habitación es 112 °F. Si el consumo de energía eléctrica es 750 W, ¿cuánto se ha de esperar para que el aire de la habitación se caliente si el calor específico del aire es 1,005 kJ/(kg · °C)? Supóngase que se dispone de gruesas cortinas en las ventanas y de buen aislamiento en la paredes de modo que se pueden despreciar las pérdidas de calor a través de ventanas, paredes, techos y suelos. Supóngase también que la capacidad calorífica del suelo, techo, paredes y muebles es despreciable.

CAMBIOS DE ENTROPÍA

53 • Involuntariamente dejamos una olla de agua hirviendo sobre la placa caliente de una cocina. Volvemos justo a tiempo de ver la última gota convertida en vapor. Inicialmente la olla tenía 1 L de agua hirviendo. ¿Cuál es el cambio de entropía del agua asociada al cambio de estado líquido-vapor? SSM

54 • ¿Cuál es la variación de entropía experimentada por 1 mol de agua líquida a 0 °C cuando se congela?

55 •• Estudiar la congelación de 50 g de agua colocados en el congelador de un refrigerador. Suponer que las paredes del congelador se mantienen a −10 °C. El agua, inicialmente líquida a 0 °C, se congela en hielo y se enfría hasta −10 °C. Demostrar que aun cuando la entropía del hielo disminuye, la entropía neta del universo aumenta.

56 • En este problema, 2,00 moles de un gas ideal a 400 K se expansionan cuasiestática e isotérmicamente desde un volumen inicial de 40 L hasta un volumen final de 80 L. (*a*) ¿Cuál es la variación de entropía del gas? (*b*) ¿Cuál es la variación de entropía del universo para este proceso?

57 •• Un sistema completa un ciclo que consta de seis procesos cuasiestáticos, durante los cuales el trabajo total realizado por el sistema es 100 J. A lo largo del proceso 1 el sistema absorbe 300 J de calor de un foco térmico a 300 K, durante el proceso 3 el sistema absorbe 200 J de calor de un foco a 400 K y durante el proceso 5 absorbe calor de un foco a temperatura T_3. (Durante los procesos 2, 4 y 6, el sistema experimenta procesos adiabáticos en los que la temperatura varía desde la temperatura de un foco a la del siguiente.) (*a*) ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema en el ciclo completo? (*b*) Si el ciclo es reversible, ¿cuál es la temperatura T_3? SSM

58 •• En este problema, 2,00 moles de un gas ideal están inicialmente a una temperatura de 400 K y ocupan un volumen de 40,0 L. El gas experimenta una expansión adiabática libre hasta el doble de su volumen inicial. ¿Cuáles son (*a*) el cambio de entropía del gas, y (*b*) el cambio de entropía del universo?

59 •• Un bloque de 200 kg de hielo a 0 °C se introduce en un lago extenso. La temperatura del lago es algo mayor de 0 °C y el hielo se funde muy lentamente. (*a*) ¿Cuál es la variación de entropía del hielo? (*b*) ¿Cuál es la variación de entropía del lago? (*c*) ¿Cuál es la variación de entropía del universo (lago más hielo)?

60 •• Un trozo de 100 g de hielo a 0 °C se ha colocado en un calorímetro aislado de capacidad calorífica despreciable que contiene 100 g de agua a 100 °C. (*a*) ¿Cuál es la temperatura final del agua una vez establecido el equilibrio térmico? (*b*) Hallar el cambio de entropía del universo para este proceso.

61 •• Se introduce un bloque de 1,00 kg de cobre a 100 °C en el interior de un calorímetro de capacidad calorífica despreciable que contiene 4,00 L de agua líquida a 0 °C. Calcular la variación de entropía (*a*) del bloque de cobre, (*b*) del agua, y (*c*) del universo. SSM

62 •• Calcular la variación de entropía del universo si se deja caer un trozo de 2,00 kg de plomo a 100 °C en un lago a 10 °C.

ENTROPÍA Y TRABAJO PERDIDO

63 •• Un foco térmico a 300 K absorbe 500 J de calor de un segundo foco a 400 K. (*a*) ¿Cuál es el cambio en la entropía del universo? (*b*) ¿Cuánto trabajo se pierde durante el proceso? SSM

64 •• En este problema, 1,00 mol de un gas ideal a 300 K sufre una expansión adiabática libre desde V_1 = 12,3 L a V_2 = 24,6 L. Luego, se comprime isotérmica y cuasiestáticamente, volviendo a su estado original. (*a*) ¿Cuál es la variación de entropía del universo en el ciclo completo? (*b*) ¿Cuánto trabajo se desperdicia en este ciclo? (*c*) Demostrar que este trabajo perdido es $T\,\Delta S_u$.

PROBLEMAS GENERALES

65 • Una máquina térmica con una producción de 200 W tiene un rendimiento del 30 por ciento. Trabaja a 10 ciclos/s. (*a*) ¿Cuánto trabajo se realiza en cada ciclo? (*b*) ¿Cuánto calor se absorbe del foco caliente y cuánto se cede al foco frío en cada ciclo?

66 • En cada ciclo, una máquina térmica absorbe 150 J de un foco a 100 °C y cede 125 J a un foco a 20 °C. (*a*) ¿Cuál es el rendimiento de esta máquina? (*b*) ¿Cuál es la razón entre su rendimiento y el de una máquina de Carnot que funcionara entre los mismos focos? (Este cociente se denomina *rendimiento del segundo principio*.)

67 • En cada ciclo, una máquina absorbe 200 kJ de calor de un foco caliente a 500 K y cede calor en un foco frío a 200 K. Su rendimiento es el 85% del de una máquina de Carnot que opera entre los mismos focos. (*a*) ¿Cuál es el rendimiento de esta máquina? (*b*) ¿Cuánto trabajo realiza en cada ciclo? (*c*) ¿Cuánto calor se cede al foco frío en cada ciclo? SSM

68 • Hacer una estimación del cambio de entropía del universo asociado con el salto de un nadador olímpico que se lanza al agua desde una plataforma de 10 m.

69 • Para mantener la temperatura de 20 °C dentro de una casa, el consumo de potencia de los calentadores eléctricos es de 30,0 kW por día cuando la temperatura exterior es de −7 °C. ¿Cuál es la variación de entropía por unidad de tiempo experimentada por el universo, motivada por este proceso de calefacción?

70 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** La central nuclear de Calvin Cliffs, situada en Hobbes River, produce 1 GW de potencia. En esta central circula sodio líquido entre el núcleo del reactor y un intercambiador de calor localizado en el vapor sobrecalentado que impulsa la turbina. El calor es absorbido por el sodio líquido del núcleo y es cedido por el sodio líquido (para cederlo al vapor sobrecalentado) en el intercambiador de calor. La temperatura del vapor sobrecalentado es de 500 K. El calor de desecho se vierte en el río que pasa por allí a una temperatura de 25 °C. (*a*) ¿Cuál es el máximo rendimiento que puede alcanzar esta central? (*b*) ¿Cuánto calor se vierte cada segundo en el río? (*c*) ¿Cuánto calor debe producirse para suministrar 1 GW de potencia? (*d*) Suponer que para preservar la única fauna del río se han aprobado nuevas leyes medioambientales. Por este motivo, la central no está autorizada a calentar el río por encima de 0,5 °C. ¿Cuál es la tasa mínima de flujo (en litro/segundo) que debe tener el río Hobbes?

71 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA, PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Un inventor se pone en contacto con usted para informarle de su nuevo invento. Se trata de una novedosa máquina térmica que emplea vapor de agua como sustancia activa. Él sostiene que el vapor de agua absorbe calor a 100 °C, realiza trabajo a una tasa de 125 W y cede calor al aire a una tasa de sólo 25 W, cuando la temperatura de aire es de 25 °C. (*a*) Explicar al inventor por qué sus datos no pueden ser correctos. (*b*) Después de un análisis cuidadoso de los datos del folleto explicativo, llega usted a la conclusión de que el inventor ha cometido un error en la medida del valor del calor cedido. ¿Cuál es la tasa mínima de eliminación del calor que podría llevarle a creer en su invento?

72 •• El ciclo representado en la figura 19.12 (junto al problema 19.14) corresponde a 1 mol de un gas ideal monoatómico. Las temperaturas de los puntos A y B son 300 y 750 K, respectivamente. ¿Cuál es el rendimiento termodinámico del proceso cíclico ABCDA?

73 •• (*a*) ¿Cuál de estos dos procesos desperdicia más trabajo utilizable? (1) Un bloque que se mueve con 500 J de energía cinética y se detiene por rozamiento cuando la temperatura del medio es de 300 K o (2) Un foco térmico a 400 K cede 1 kJ de calor a otro foco a 300 K? Explique su respuesta. *Sugerencia: ¿Qué parte de 1 kJ de calor podría convertirse en trabajo mediante un proceso cíclico ideal?* (*b*) Calcular la variación de entropía del universo en cada caso. SSM

74 •• El helio, que es un gas monoatómico, está inicialmente a una presión de 16 atm, un volumen de 1,0 L y una temperatura de 600 K. Se expansiona cuasiestática e isotérmicamente hasta que su volumen es de 4,0 L y luego se comprime cuasiestáticamente a presión constante hasta que su volumen y temperatura son tales que una compresión cuasiestática y adiabática devuelve el gas a su estado original. (*a*) Dibujar el ciclo en un diagrama *PV*. (*b*) Calcular el volumen y la temperatura después de la compresión isobárica. (*c*) Calcular el trabajo realizado durante cada proceso del ciclo. (*d*) Determinar el rendimiento del ciclo.

75 •• Una máquina térmica que realiza trabajo para hinchar un globo a una presión de 1,00 atm extrae 4,00 kJ de un foco caliente a 120 °C. El volumen del globo aumenta en 4,00 L, y el calor es cedido a un foco frío a la temperatura T_c, siendo $T_c < 120$ °C. Si el rendimiento de la máquina térmica es del 50 por ciento del correspondiente a un ciclo de Carnot que funcionase entre los mismos focos, calcular la temperatura T_c. SSM

76 •• Demostrar que el coeficiente de eficiencia de un refrigerador de Carnot que trabaje entre dos focos a temperaturas T_h y T_c está relacionado con el rendimiento de una máquina de Carnot mediante $\eta = T_c/(\varepsilon_C T_h)$.

77 •• Un congelador tiene una temperatura $T_c = -23$ °C. El aire de la cocina tiene una temperatura $T_h = +27$ °C. Como el aislamiento térmico no es perfecto, cierta cantidad de calor se escapa a través de las paredes del congelador, equivalente a una potencia de 50 W. Determinar la potencia del motor necesaria para mantener la temperatura del congelador.

78 •• En una máquina térmica, dos moles de un gas diatómico describen el ciclo ABCA que se muestra en el diagrama *PV* de la figura 19.20. (El diagrama *PV* no está dibujado a escala.) En A, la presión es de 5 atm y la temperatura 600 K. El volumen en B es doble que en A. El segmento BC es una expansión adiabática y el segmento CA una compresión isoterma. (*a*) ¿Cuál es el volumen del gas en A? (*b*) ¿Cuáles son el volumen y la temperatura del gas en B? (*c*) ¿Cuál es la temperatura del gas en C? (*d*) ¿Cuál es el volumen del gas en C? (*e*) ¿Cuánto trabajo realiza el gas en cada una de las tres etapas del ciclo? (*f*) ¿Cuánto calor absorbe o cede el gas en cada etapa del ciclo?

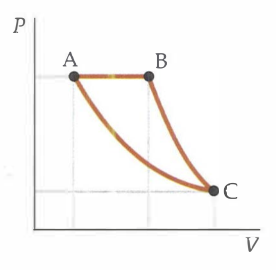


FIGURA 19.20 Problemas 78 y 80

79 •• En una máquina térmica, 2,00 moles de un gas diatómico describen el ciclo ABCDA que se muestra en el diagrama *PV* de la figura 19.21. (El diagrama *PV* no está dibujado a escala.) El segmento AB representa una expansión isotérmica, y el segmento BC una expansión adiabática. En A, la presión es de 5 atm y la temperatura de 600 K. El volumen en B es doble que en A. La presión en D es de 1 atm. (*a*) ¿Cuál es la presión en B? (*b*) ¿Cuál es la temperatura en C? (*c*) Determinar el trabajo realizado por el gas en un ciclo. SSM

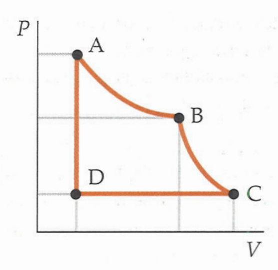


FIGURA 19.21 Problemas 79 y 81

80 •• En una máquina térmica, 2,00 moles de un gas monoatómico describen el ciclo ABCA de la figura 19.20. (El diagrama *PV* no está dibujado a escala.) En A, la presión y la temperatura son 5,00 atm y 600 K. El volumen en B es doble del volumen en A. El segmento BC es una expansión adiabática y el segmento CA es una compresión isoterma. (*a*) ¿Cuál es el volumen del gas en A? (*b*) ¿Cuáles son el volumen y la temperatura en B? (*c*) ¿Cuál es la temperatura del gas en C? (*d*) ¿Cuál es el volumen del gas en C? (*e*) ¿Cuánto trabajo realiza el gas en cada uno de los tres segmentos del ciclo? (*f*) ¿Cuánto calor absorbe el gas en cada segmento del ciclo?

81 •• En una máquina térmica, 2,00 moles de un gas monoatómico describen el ciclo ABCDA de la figura 19.21. (El diagrama *PV* no está dibujado a escala.) El segmento AB representa una expansión isoterma y el segmento BC es una expansión adiabática. La presión y temperatura en A son 5,00 atm y 600 K. El volumen en B es doble del volumen en A. La presión en D es 1,00 atm. (*a*) ¿Cuál es la presión en B? (*b*) ¿Cuál es la temperatura en C? (*c*) Hallar el trabajo total realizado por el gas en un ciclo.

82 •• Comparar el rendimiento de un ciclo de Otto con el de un ciclo de Carnot que opera entre las mismas temperaturas máxima y mínima. (El ciclo Otto se trata en la sección 19.1.)

83 ••• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Un ciclo práctico común, utilizado a menudo en refrigeración, es el ciclo de Brayton, que está formado por (1) una compresión adiabática, (2) una expansión isobárica, (3) una expansión adiabática y (4) una compresión isobárica hasta el estado inicial. Se supone que el sistema inicia la compresión adiabática a temperatura T_1, y alcanza las temperaturas T_2, T_3 y T_4 después de cada etapa del ciclo. (*a*) Dibujar este ciclo en un diagrama *PV*. (*b*) Demostrar que el rendimiento del ciclo completo viene dado por $\varepsilon = 1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2)$. (*c*) Demostrar que este rendimiento puede escribirse como $\varepsilon = 1 - r^{(1-\gamma)/\gamma}$, donde r es la razón de presiones P_a/P_b (la razón entre las presiones máxima y mínima del ciclo). SSM

84 ••• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Suponer que la máquina que describe un ciclo de Brayton (ver problema 83) funciona en sentido inverso, como un refrigerador de cocina. En este caso, el ciclo se inicia a temperatura T_1 y se expande a presión constante hasta que su temperatura es T_4. Entonces, el gas se comprime adiabáticamente hasta que su temperatura es T_3. Y a continuación se comprime a presión constante hasta que su temperatura es T_2. Por último, se expande adiabáticamente hasta que vuelve a su estado inicial de temperatura T_1. (*a*) Dibujar este ciclo en un diagrama *PV*. (*b*) Demostrar que el coeficiente de eficiencia es

$$\eta_B = \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2 - T_4 + T_1)}$$

(*c*) Suponer que "el refrigerador de ciclo Brayton" funciona como sigue. El cilindro que contiene el refrigerante (un gas monoatómico) tiene un volumen y una presión iniciales de 60 mL y 1 atm. Después de la expansión a presión constante, el volumen y la temperatura son 75 mL y −25 °C. La razón de presiones $r = P_a/P_b$ del ciclo es 5,0. ¿Cuál es el coeficiente de eficiencia del refrigerador? (*d*) Para absorber el calor del interior del refrigerador con una potencia de 120 W, ¿cuál es la tasa a la que la energía eléctrica debe suministrarse al motor de este refrigerador? (*e*) Suponiendo que el motor del refrigerador funciona de hecho sólo 4,0 horas al día, ¿cuanto aumenta mensualmente la factura de la electricidad? Suponer 15 céntimos por kWh de energía eléctrica y 30 días por mes.

85 •• Utilizando $\Delta S = C_v \ln(T_2/T_1) - nR\ln(V_2/V_1)$ (ecuación 19.16), que corresponde a la variación de entropía de un gas ideal, demostrar explícitamente que la variación de entropía es nula para una expansión adiabática y cuasiestática desde el estado (V_1, T_1) al estado (V_2, T_2).

86 ••• (*a*) Demostrar que si no fuese cierto el enunciado del refrigerador del segundo principio de la termodinámica, la entropía del universo podría disminuir. (*b*) Demostrar que si no fuese cierto el enunciado de la máquina térmica, también podría disminuir la entropía del universo. (*c*) Un enunciado alternativo del segundo principio es que la entropía del universo no puede disminuir. Demostrar que este enunciado es equivalente a los dos enunciados mencionados anteriormente.

87 ••• Supongamos que se conectan en "serie" dos máquinas térmicas de forma que el calor cedido por la primera se utiliza como calor absorbido por la segunda, como se indica en la figura 19.22. Los rendimientos de las máquinas son ε_1 y ε_2, respectivamente. Demostrar que el rendimiento neto de la combinación viene dado por $\varepsilon_{neto} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1\varepsilon_2$.

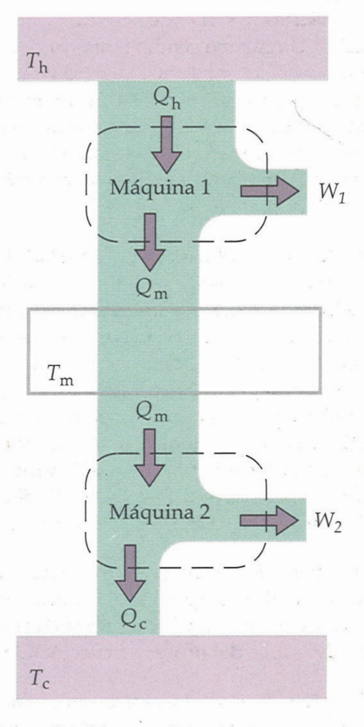


FIGURA 19.22 Problemas 87 y 88

88 ••• Supóngase que dos máquinas térmicas están conectadas en serie, de tal manera que el calor cedido por la primera máquina se utiliza como calor absorbido por la segunda, como se muestra en la figura 19.22. Supongamos que cada una de las máquinas es una máquina térmica ideal reversible. La máquina 1 funciona entre las temperaturas T_h y T_m, y la 2 entre T_m y T_c, siendo $T_h > T_m > T_c$. Demostrar que el rendimiento neto de la combinación de ambas máquinas viene dado por $\varepsilon_{neto} = 1 - (T_c/T_h)$. (Obsérvese que este resultado significa que dos máquinas térmicas reversibles en "serie" son equivalentes a una sola máquina reversible que funcione entre el foco más caliente y el más frío.)

89 ••• El matemático y filósofo inglés Bertrand Russell (1872-1970) dijo una vez que si a un millón de monos les hubiesen dado un millón de máquinas de escribir sobre las que teclear al azar durante un millón de años, esos simios habrían escrito todas las obras de Shakespeare. Limitémonos al siguiente fragmento de este autor (*Julio César* III:ii)

¡Amigos romanos, compatriotas, prestadme atención!
¡Vengo a inhumar a César, no a ensalzarle!
¡El mal que hacen los hombres perdura sobre su memoria!
¡Frecuentemente el bien queda sepultado con sus huesos"
¡Sea así con César!
El noble Bruto os ha dicho que César era ambicioso.
Si lo fue, era la suya una falta grave,
y gravemente la ha pagado…

¡Incluso este pequeño fragmento necesitaría mucho más de un millón de años para ser escrito! En términos aproximados determinar en qué factor se equivocó Russell. Hacer las suposiciones razonables que uno desee. (Se puede incluso suponer que los monos son inmortales.) SSM



CAPÍTULO 20

El oleoducto de Alaska transporta petróleo a través de una tubería de acero de 1300 km de longitud y 1,22 m de diámetro. La trayectoria en zigzag permite la dilatación térmica así como el movimiento debido a la actividad sísmica. El oleoducto fue diseñado para soportar temperaturas que van de -53 °C hasta 63 °C. (La temperatura del oleoducto era de −53 °C al inicio del transporte de petróleo.) *(Karen Kasmauski/CORBIS.)*

Propiedades y procesos térmicos

Cuando un cuerpo absorbe calor, pueden ocurrir diversos cambios en sus propiedades físicas. Por ejemplo, su temperatura puede aumentar, al mismo tiempo que se expansiona o se contrae, o bien, el cuerpo se puede licuar o vaporizar, y durante ese proceso su temperatura permanece constante.

Científicos e ingenieros industriales tienen que resolver los problemas generados por los cambios que la temperatura produce en los materiales. Los ingenieros civiles que diseñan puentes y carreteras incluyen juntas de dilatación que permiten los pequeños cambios de longitud de las carreteras causados por los cambios de temperatura. Otros ingenieros diseñan productos que protegen los cuerpos de los cambios extremos de temperatura. Ciertos materiales se emplean para mantener caliente el agua de los calentadores, el interior de un horno, y las turbinas de los barcos, así como proteger a los pasajeros y objetos de un coche del calor que desprende su motor.

En este capítulo, analizaremos algunas de las propiedades térmicas de la materia y algunos procesos importantes en los que hay transferencia de calor.

? ¿Cuál sería el cambio de longitud experimentado por una tubería de 220 m si la temperatura subiera de −51 °C hasta 63 °C? (Véase el ejemplo 20.2.)

20.1 DILATACIÓN TÉRMICA

Cuando aumenta la temperatura de un cuerpo, normalmente éste se dilata. Consideremos una varilla larga de longitud L a una temperatura T. Cuando la temperatura de un cuerpo sólido varía en ΔT, el cambio de longitud ΔL es proporcional a ΔT y a la longitud inicial L:

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha\,\Delta T \tag{20.1}$$

donde α se denomina **coeficiente de dilatación lineal**, que es igual al cociente entre la variación relativa de longitud y la variación de temperatura:

$$\alpha = \frac{\Delta L/L}{\Delta T} \tag{20.2}$$

Sus unidades en el SI son el recíproco del kelvin (1/K), que es equivalente al recíproco de grado Celsius (1/°C). El coeficiente de dilatación lineal puede variar significativamente con la temperatura. La ecuación 20.2 da el valor medio de α en todo el intervalo de temperaturas ΔT a presión constante. Se halla el coeficiente de dilatación lineal a una temperatura determinada T tomando el límite cuando ΔT tiende a cero:

$$\alpha = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta L/L}{\Delta T} = \frac{1}{L}\frac{dL}{dT} \tag{20.3}$$

DEFINICIÓN: COEFICIENTE DE DILATACIÓN TÉRMICA LINEAL

En la mayoría de los casos, se logra suficiente exactitud utilizando el valor medio de α en un intervalo amplio de temperatura.

Para un líquido o un sólido, el **coeficiente de dilatación de volumen** β se define como el cociente entre la variación relativa de volumen y la variación de temperatura (a presión constante):

$$\beta = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta V/V}{\Delta T} = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} \tag{20.4}$$

DEFINICIÓN: COEFICIENTE DE DILATACIÓN DE VOLUMEN

Tanto α como β pueden variar con la presión y la temperatura; sin embargo, las variaciones con la presión son prácticamente despreciables. En la tabla 20.1, se dan los valores medios de α y β para diversas sustancias.

Para un material determinado, $\beta = 3\alpha$. En efecto, consideremos una caja de dimensiones L_1, L_2 y L_3. Su volumen a una temperatura T es

$$V = L_1 L_2 L_3$$

La variación del volumen respecto a la temperatura es

$$\frac{\partial V}{\partial T} = L_1 L_2 \frac{\partial L_3}{\partial T} + L_1 \frac{\partial L_2}{\partial T} L_3 + \frac{\partial L_1}{\partial T} L_2 L_3$$

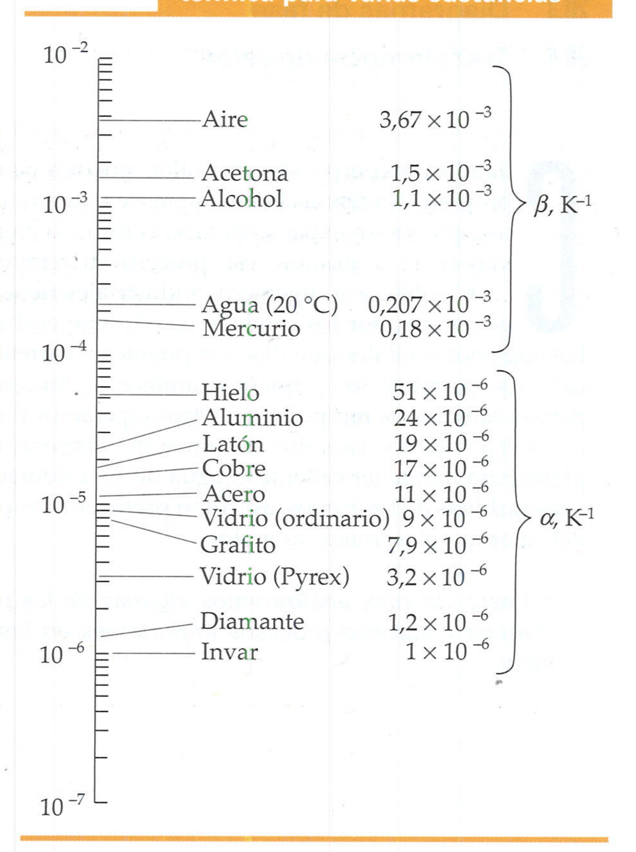
Dividiendo cada miembro de la ecuación por el volumen, se tiene

$$\beta = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{L_3}\frac{\partial L_3}{\partial T} + \frac{1}{L_2}\frac{\partial L_2}{\partial T} + \frac{1}{L_1}\frac{\partial L_1}{\partial T}$$

Como cada término del segundo miembro es igual a α, tendremos

$$\beta = 3\alpha \tag{20.5}$$

Tabla 20.1 Valores aproximados de los coeficientes de dilatación térmica para varias sustancias



En la deducción de la ecuación 20.5, hemos supuesto que el coeficiente de expansión lineal es independiente de la dirección. (Esta hipótesis es aproximadamente válida para muchos materiales y será utilizada en los cálculos de este libro.) De igual modo, se puede demostrar que el coeficiente de dilatación superficial es igual al doble del coeficiente lineal.

Ejemplo 20.1 ¿Los agujeros se dilatan? *Conceptual*

Supongamos que tenemos un objeto de acero con un agujero circular. Si la temperatura del objeto aumenta, el metal se dilata. ¿El diámetro del agujero aumenta o disminuye?

PLANTEAMIENTO El aumento de tamaño de cualquier parte del objeto para un aumento determinado de temperatura es proporcional al tamaño original de dicha parte (de acuerdo con la ecuación 20.2). Consideremos como objeto una regla de acero que tiene un agujero de 1 cm de diámetro centrado en la marca de 3,5 cm.

SOLUCIÓN

1. Consideremos como objeto una regla de acero que tiene un agujero de 1 cm de diámetro centrado en la marca de 3,5 cm:

   Si una regla tiene un agujero de 1 cm de diámetro centrado en la marca de 3,5 cm, el borde del agujero tocará tanto la marca de 3 cm por la izquierda como la de 4 cm por la derecha.

2. Cuando la temperatura de la regla aumenta una determinada cantidad, ésta se dilata uniformemente:

   La distancia entre las marcas de 3 cm y 4 cm aumentará.

3. El borde del agujero seguirá tocando las marcas de 3 y 4 cm cuando se dilate la regla:

   Si la distancia entre las marcas de 3 cm y 4 cm aumenta, entonces

   el diámetro del agujero aumentará.

COMPROBACIÓN Si el agujero sobre la regla fuese realizado con una perforadora, el material obtenido sería un disco de acero de 1 cm de diámetro. Si la temperatura del disco se aumenta la misma cantidad que la de la regla, el disco debe caber perfectamente en el agujero.

OBSERVACIÓN En la figura 20.1, se muestra un aparato que sirve para demostrar que el agujero se dilata cuando se calienta.

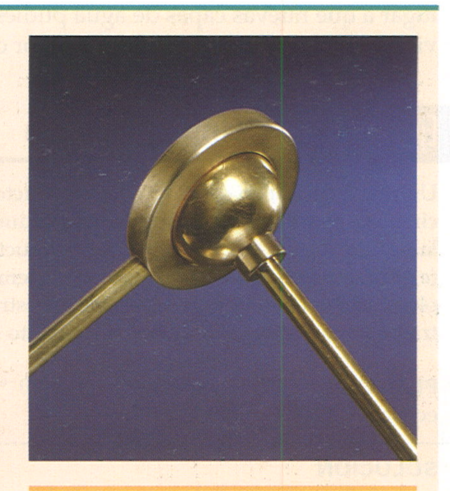


FIGURA 20.1 Cuando la bola y el anillo están a temperatura ambiente, la bola es demasiado grande como para pasar a través del anillo. El anillo se dilata cuando se calienta, y la bola, que está a temperatura ambiente, ya puede entrar por el agujero. *(Richard Megna/Fundamental Photographs.)*

Aunque la mayor parte de los materiales se dilatan cuando se calientan, el comportamiento del agua a las temperaturas comprendidas entre 0 y 4 °C es una excepción importante. En la figura 20.2, se muestra el volumen ocupado por 1 g de agua en función de la temperatura. El volumen es mínimo, y por lo tanto la densidad es máxima, a 4 °C. Por lo tanto, cuando se calienta agua que está por debajo de los 4 °C, se contrae en lugar de dilatarse y viceversa. Esta propiedad tiene importantes consecuencias ecológicas en

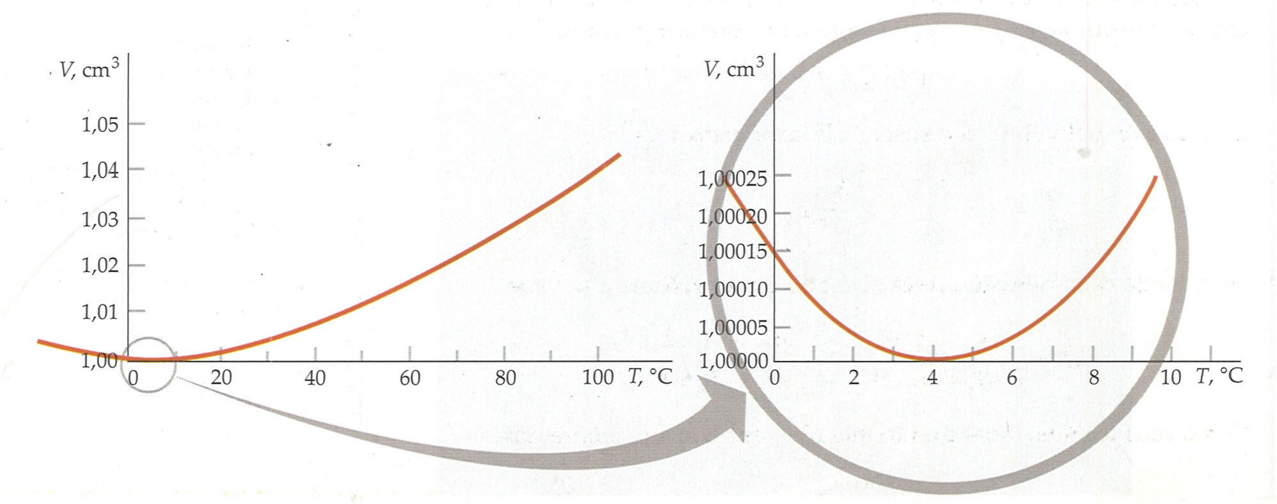


FIGURA 20.2 Volumen de un gramo de agua a la presión atmosférica en función de la temperatura. El volumen mínimo se da a 4 °C y corresponde a la máxima densidad. A temperaturas por debajo de 0 °C, la curva representada es la del agua sobreenfriada. (Agua sobreenfriada es el agua que se enfría por debajo del punto de congelación normal sin que solidifique.)

los lagos. A temperaturas superiores a los 4 °C, cuando se produce un enfriamiento de las aguas del lago, el agua se hace más densa y se hunde hacia el fondo del lago; pero para temperaturas inferiores a 4 °C, el agua se hace menos densa y asciende a la superficie. Como consecuencia de ello, el hielo se forma primero en la superficie del lago. El agua también se dilata cuando se congela. Como el hielo es menos denso que el agua, permanece en la superficie, actuando como un aislante térmico para el agua que se encuentra por debajo. Si el agua helada redujera su volumen cuando se congela, como lo hacen la mayoría de las sustancias, el hielo se hundiría hacia el fondo, dando lugar a que nuevas capas de agua pudiesen helarse en la superficie. En tal caso, en invierno, los lagos quedarían helados por completo, desde el fondo hasta la superficie.

Ejemplo 20.2 Una dilatación

Un tramo rectilíneo de 220 m del oleoducto de Alaska estaba a −51 °C antes de que por él circulara petróleo a una temperatura máxima de 63 °C. El oleoducto está envuelto con un aislante, de forma que el acero del conducto y el petróleo tienen la misma temperatura. (*a*) ¿Cuánto se dilata el tramo cuando la temperatura pasa de −51 °C a 63 °C? (*b*) El tramo de oleoducto que va sobre la superficie terrestre tiene 676 km de longitud. Si la temperatura del tramo aumenta de −51 °C a 63 °C, ¿cuánto se dilatará?

PLANTEAMIENTO Utilizar $\alpha = 11 \times 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$ de la tabla 20.1 y calcular ΔL a partir de la ecuación 20.1.

SOLUCIÓN

(*a*) 1. El cambio de longitud debido a un cambio de temperatura es el producto de α, L y ΔT:

$$\Delta L = \alpha L\,\Delta T$$

2. El cambio de temperatura es de 114 K (que es equivalente a un cambio de temperatura de 114 °C:

$$\Delta T = \frac{5\ \mathrm{K}}{9°\mathrm{F}}(205°\mathrm{F}) = 114\ \mathrm{K}$$

3. Calculamos el cambio de longitud:

$$\Delta L = \alpha L\,\Delta T = (11 \times 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1})(220\ \mathrm{m})(114\ \mathrm{K}) = \boxed{0{,}28\ \mathrm{m}.}$$

(*b*) El cambio de longitud es proporcional a la longitud. Utilizamos esto para calcular el cambio de longitud del tramo de 676 km:

$$\frac{\Delta L_2}{L_2} = \frac{\Delta L_1}{L_1} \Rightarrow \Delta L_2 = \frac{L_2}{L_1}\Delta L_1$$

$$\Delta L_2 = \frac{(676\ \mathrm{km})(1000\ \mathrm{m/km})(0{,}28\ \mathrm{m})}{220\ \mathrm{m}} = 860\ \mathrm{m} \approx \boxed{0{,}9\ \mathrm{km}}$$

COMPROBACIÓN El cambio de longitud de 0,9 km es ligeramente superior a la décima parte del 1% de 676 km, lo que resulta razonable al tratarse de un cambio de temperatura y de una longitud tan grande.

OBSERVACIÓN Los extremos de los tramos de oleoducto que van por vía terrestre no se mueven con los cambios de temperatura porque la trayectoria en zigzag (figura 20.3) hace que el movimiento sea lateral y que se "absorba la dilatación".



FIGURA 20.3 La trayectoria en zigzag del oleoducto permite la dilatación térmica. *(Paul A. Souders/CORBIS.)*

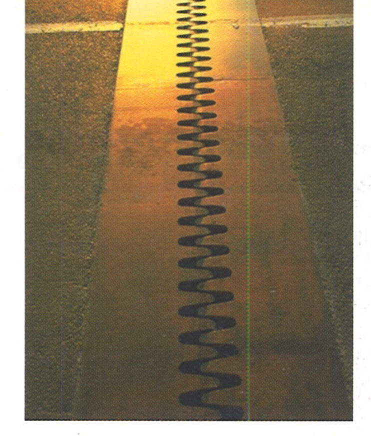


FIGURA 20.4 Las juntas de dilatación, como esta, permiten que los puentes se dilaten con los aumentos de temperatura. *(Frank Siteman/Stock Boston, Inc./PictureQuest.)*

Podemos calcular las tensiones que se producirían en un puente de acero de 1000 m de longitud, sin juntas de dilatación (figura 20.4), utilizando el módulo de Young (ecuación 12.1):

$$Y = \frac{\text{tensión}}{\text{deformación}} = \frac{F/A}{\Delta L/L}$$

Por lo tanto,

$$\frac{F}{A} = Y\frac{\Delta L}{L} = Y\alpha\,\Delta T$$

Para $\Delta T = 30$ K, $\Delta L/L = \alpha\,\Delta T = (11 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1})(30\ \text{K}) = 3{,}3 \times 10^{-4} = 0{,}33\ \text{m}/1000\ \text{m}$. Utilizando $Y = 2 \times 10^{11}\ \text{N/m}^2$ (tabla 12.1), resulta

$$\frac{F}{A} = Y\frac{\Delta L}{L} = (2{,}0 \times 10^{11}\ \text{N/m}^2)\frac{0{,}33\ \text{m}}{1000\ \text{m}} = 6{,}6 \times 10^{7}\ \text{N/m}^2$$

Esta tensión es aproximadamente igual a un tercio de la tensión de rotura del acero sometido a compresión. Una tensión de este orden curvaría el puente y quedaría permanentemente deformado.

Ejemplo 20.3 Un frasco completamente lleno

Un frasco de vidrio Pyrex de 1 L se llena hasta el borde con agua a 10 °C. Si la temperatura aumenta hasta 30 °C, ¿qué cantidad de agua se derramará del frasco?

PLANTEAMIENTO Tanto el frasco de vidrio como el agua se dilatan cuando se calientan, pero la dilatación del agua es superior a la del frasco y, por lo tanto, se derrama cierta cantidad. Esta cantidad puede determinarse calculando las variaciones de volumen para $\Delta T = 20$ K, utilizando $\Delta V_a = \beta_a V\,\Delta T$, siendo $\beta_a = 0{,}207 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$ para el agua (véase la tabla 20.1) y $\Delta V_v = \beta_v V\,\Delta T = 3\alpha V\,\Delta T$, siendo $\alpha = 3{,}25 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ para el vidrio Pyrex, donde $V_i = 1$ L. La diferencia entre estos dos volúmenes es el volumen de agua derramada.

SOLUCIÓN

1. El volumen de agua derramada, V_d, es la diferencia entre los cambios de volumen del agua y del vidrio: $V_d = \Delta V_a - \Delta V_v$
2. Determinar el incremento de volumen del agua: $\Delta V_a = \beta_a V_i\,\Delta T$
3. Determinar el incremento de volumen del frasco de vidrio: $\Delta V_v = \beta_v V_i\,\Delta T = 3\alpha_{\text{Pyrex}} V_i\,\Delta T$
4. Restando, se obtiene la cantidad de agua derramada:

$$\begin{aligned} V_d &= \Delta V_a - \Delta V_v = \beta_a V_i\,\Delta T - \beta_v V_i\,\Delta T \\ &= (\beta_a - \beta_v)V_i\,\Delta T = (\beta_a - 3\alpha_{\text{Pyrex}})V_i\,\Delta T \\ &= [0{,}207 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1} - 3(3{,}25 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1})](1{,}000\ \text{L})(20\ \text{K}) \\ &= 3{,}95 \times 10^{-3}\ \text{L} = \boxed{4{,}0\ \text{mL}} \end{aligned}$$

COMPROBACIÓN El derrame de 4 mL representa sólo un 0,4% del volumen inicial de 1 L. Parece razonable que esta pequeña cantidad sea el resultado de un aumento de temperatura de 20 K.

OBSERVACIÓN El frasco se dilata, haciendo que aumente su espacio interior, como si fuera un frasco sólido de vidrio Pyrex.

Ejemplo 20.4 Rotura del cobre

Póngalo en su contexto

Se calienta una barra de cobre a 300 °C y se la sujeta fuertemente entre dos puntos fijos, de forma que no pueda contraerse. Si la tensión de rotura límite del cobre es de 230 MN/m^2, ¿cuál será la temperatura a la que se romperá la barra si se somete a un enfriamiento?

PLANTEAMIENTO Cuando la barra se enfría, la variación de longitud ΔL que tendría lugar si pudiera contraerse es compensada por un alargamiento igual producido por la tensión de tracción de la barra. Esta tensión F/A está relacionada con el alargamiento ΔL por medio de $Y = (F/A)/(\Delta L/L)$, siendo el módulo de Young del cobre $Y = 110$ GN/m^2 (tabla 12.1). El máximo alargamiento permisible tiene lugar cuando F/A vale 230 MN/m^2. Así determinamos el cambio de temperatura que produciría esta contracción máxima.

SOLUCIÓN

1. Calcular la variación de longitud ΔL_1 que se produciría si la barra puede contraerse cuando se enfría:

$$\Delta L_1 = \alpha L\,\Delta T$$

2. Una tensión de tracción F/A alarga la barra en ΔL_2:

$$Y = \frac{F/A}{\Delta L_2/L} \quad \text{de modo que} \quad \Delta L_2 = L\frac{F/A}{Y}$$

3. Sustituir los resultados de los pasos 1 y 2 en $\Delta L_1 + \Delta L_2 = 0$ y despejar ΔT:

$$\Delta L_1 + \Delta L_2 = 0$$

$$\alpha L\,\Delta T + L\frac{F/A}{Y} = 0$$

$$\text{de donde} \quad \Delta T = -\frac{F/A}{\alpha Y} = -\frac{230 \times 10^6\ \text{N/m}^2}{(17 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1})(110 \times 10^9\ \text{N/m}^2)}$$

$$= -123\ \text{K} = -123\ °\text{C}$$

4. Sumar este resultado a la temperatura original para determinar la temperatura final a la cual se rompe la barra:

$$T_f = T_i + \Delta T = 300\ °\text{C} - 123\ °\text{C} = 177\ °\text{C} = \boxed{180\ °\text{C}}$$

COMPROBACIÓN Si se observa una instalación de agua realizada con tubo de cobre, se puede ver cómo los tubos no están sujetos de forma rígida. Además, el calentador o caldera calienta el agua hasta una temperatura máxima de 60 °C, mientras que el agua fría tiene una temperatura mínima de 0 °C. Por ello, no nos debe sorprender que la dilatación o contracción de las tuberías de agua de nuestra casa puedan desprenderlas de sus sujeciones si los cambios de temperatura son mucho mayores que estos para los que fueron diseñadas.

20.2 ECUACIÓN DE VAN DER WAALS E ISOTERMAS LÍQUIDO-VAPOR

Aunque la mayoría de los gases se comportan como un gas ideal a las presiones ordinarias, su comportamiento se desvía del ideal a presiones suficientemente altas o temperaturas suficientemente bajas, es decir, cuando la densidad del gas es elevada y las moléculas, por término medio, no están muy alejadas. Existe una ecuación de estado denominada **ecuación de Van der Waals** que describe el comportamiento de muchos gases reales en un amplio margen de presiones con más exactitud que la ecuación de estado del gas ideal ($PV = nRT$). La ecuación de Van der Waals para n moles de gas es

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT \qquad 20.6$$

ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS

FIGURA 20.5 Isotermas en un diagrama PV correspondientes a una sustancia real. En el caso de temperaturas por encima de la temperatura crítica T_c, la sustancia permanece gaseosa a todas las presiones. Fuera de la región donde líquido y vapor coexisten, estas curvas quedan bien descritas mediante la ecuación de Van der Waals. La presión correspondiente a las partes horizontales de las curvas en la región sombreada es la presión de vapor, que es aquella en que el vapor y el líquido están en equilibrio. En la región sombreada de amarillo, a la izquierda de la región sombreada en rosa, la sustancia es un líquido y es casi incompresible.

En esta ecuación, aparece la constante b porque las moléculas del gas no son partículas puntuales sino que tienen tamaño finito; por consiguiente, se reduce el volumen libre disponible para que se muevan las moléculas. El valor de b es el volumen de un mol de moléculas del gas. El término an^2/V^2 se debe a la atracción que las moléculas del gas ejercen entre sí. Cuando una molécula se acerca a la pared del recipiente, se ve frenada por la atracción de las moléculas que la rodean con una fuerza que es proporcional a su densidad n/V. Como el número de moléculas que chocan contra la pared en un tiempo determinado es también proporcional a la densidad de las moléculas, la disminución de la presión debida a la atracción de las moléculas es proporcional al cuadrado de la densidad y, por lo tanto, a n^2/V^2. La constante a depende del tipo de gas siendo pequeña en el caso de los gases inertes, que sufren interacciones químicas débiles. Los términos bn y an^2/V^2 son ambos despreciables cuando el volumen V es grande, es decir, a densidades bajas. Así pues, en estos casos, la ecuación de Van der Waals tiende a la ley de los gases ideales, mientras que a densidades altas proporciona una descripción mucho mejor del comportamiento de los gases reales.

En la figura 20.5, se muestran las curvas isotermas en un gráfico de P en función de V para una sustancia real a varias temperaturas. Fuera de la región en que coexisten líquido y vapor, estas curvas se describen muy bien por la ecuación de Van der Waals y pueden utilizarse para determinar las constantes a y b. Por ejemplo, los valores de estas constantes que dan el mejor ajuste a las curvas experimentales para el nitrógeno son $a = 1{,}370$ L^2 atm/mol^2 y $b = 38{,}7$ mL/mol. Este volumen de 38,7 mL por mol es aproximadamente el 0,2% del volumen de 22,4 L que ocupa 1 mol de gas ideal en condiciones estándar. Como la masa molar del nitrógeno es 28,02 g/mol, si 1 mol de moléculas de nitrógeno estuviese empaquetado en un volumen de 38,7 mL, su densidad sería

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{28{,}0\ \text{g}}{38{,}7\ \text{mL}} = 0{,}724\ \text{g/mL} = 0{,}724\ \text{kg/L}$$

valor comparable a la densidad del nitrógeno líquido, que es 0,80 kg/L.

El valor de la constante b puede utilizarse para hacer una estimación del tamaño de la molécula. Como el volumen de 1 mol (N_A moléculas) de nitrógeno es 39,1 cm^3, el volumen de una sola molécula es

$$V = \frac{b}{N_A} = \frac{38{,}7\ \text{cm}^3/\text{mol}}{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{moléculas/mol}}$$
$$= 6{,}43 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3/\text{molécula}$$

Si suponemos que cada molécula ocupa un cubo de arista d, se tiene

$$d^3 = 6{,}43 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

o bien

$$d = 4{,}0 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 0{,}4\ \text{nm}$$

que es un valor estimado razonable para el "diámetro" de una molécula de nitrógeno.

Los valores de las constantes a y b que proporcionan el mejor ajuste a las curvas experimentales se dan en la tabla 20.2.

Tabla 20.2 Coeficientes a y b de Van der Waals para diferentes gases

	a (L^2·atm/mol^2)	b (mL/mol)
He	0,0346	23,80
Ne	0,211	17,1
Ar	1,34	32,2
Kr	2,32	39,8
Xe	4,19	51,0
H_2	0,244	26,6
N_2	1,370	38,70
O_2	1,382	31,86
H_2O	5,46	30,5
CO_2	3,59	42,7

Ejemplo 20.5 Helio a alta densidad

Un tanque de 20 L contiene 300 moles de helio a 400 atm de presión. (*a*) ¿Cuál es el valor de an^2/V^2 y que fracción de la presión representa? (*b*) ¿Cuál es el valor de bn y qué fracción del volumen representa? (*c*) ¿Cuánto vale la temperatura del helio?

PLANTEAMIENTO Para calcular la temperatura, utilizamos la ecuación de Van der Waals (ecuación 20.6). Los valores de los coeficientes a y b para el helio se dan en la tabla 20.2.

SOLUCIÓN

(*a*) Calcular an^2/V^2 y compararlo con 400 atm:

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(0{,}0346\ \mathrm{L^2 \cdot atm/mol^2})(300\ \mathrm{mol})^2}{(20{,}0\ \mathrm{L})^2}$$

$$= 7{,}785\ \mathrm{atm} = \boxed{7{,}79\ \mathrm{atm}}$$

(7,785 atm es un 2% de 400 atm)

(*b*) Calcular bn y compararlo con 20 L:

$$bn = (0{,}0238\ \mathrm{L/mol})(300\ \mathrm{mol}) = \boxed{7{,}14\ \mathrm{L}}$$

(7,14 L es un 36% de 20 L)

(*c*) 1. De la ecuación de Van der Waals podemos despejar la temperatura:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$$

2. Obtenemos los valores de los coeficientes a y b de la tabla 20.2:

$$a = 0{,}0346\ \mathrm{L^2 \cdot atm/mol^2}$$
$$b = 0{,}0238\ \mathrm{L/mol}$$

3. Introducimos los valores y calculamos la temperatura. Con la presión en atmósferas el volumen en litros, utilizamos $R = 0{,}082057\ \mathrm{L \cdot atm/(mol \cdot K)}$:

$$T = \frac{\left(P + \dfrac{an^2}{V^2}\right)(V - bn)}{nR} = \frac{\left(400 + \dfrac{0{,}0346 \times 300^2}{20{,}0^2}\right)(20{,}0 - 0{,}0238 \times 300)}{300 \times 0{,}082057}$$

$$= \boxed{213\ \mathrm{K}}$$

COMPROBACIÓN El 2% de corrección del término de presión en la ecuación de Van der Waals es muy inferior al 36% de corrección del volumen. Esto es lógico. El término de corrección de la presión resulta especialmente pequeño para el caso del helio porque los átomos de helio se atraen mutuamente de forma más débil que la mayoría del resto de átomos.

A temperaturas por debajo de T_c, la ecuación de Van der Waals describe aquellas porciones de las isotermas que son exteriores a la región sombreada de la figura 20.5, pero no las porciones interiores a la misma. Supongamos que tenemos un gas a una temperatura inferior a T_c que inicialmente tiene una presión baja y un volumen grande. Manteniendo la temperatura constante (isoterma A en la figura) empezamos a comprimir el gas. Al principio, la presión va creciendo, pero cuando alcanzamos el punto B sobre la línea a trazos, la presión deja de aumentar y el gas empieza



Nube formada tras un avión cuando se rompe la barrera del sonido. Conforme el avión se mueve por el aire, se forma tras él una región de baja presión. Cuando la presión de esta parcela de aire cae por debajo de la presión de vapor del vapor de agua, el vapor de agua del aire se condensa y forma la nube. La variedad de condiciones atmosféricas hace que este fenómeno tenga lugar cuando los aviones viajan a diferentes velocidades. *(U.S. Department of Defense/Photo Researchers, Inc.)*

FIGURA 20.6 Presión de vapor del agua en función de la temperatura de ebullición.

a condensarse a presión constante. A lo largo de la línea horizontal *BD* de la figura, el gas y el líquido están en equilibrio. Si continuamos comprimiendo el gas, cada vez se condensa más gas hasta que se alcanza el punto *D* sobre la línea a trazos, en donde tenemos sólo líquido. Luego, si intentamos comprimir aún más la sustancia, la presión aumenta rápidamente, porque un líquido es casi incompresible.

Consideremos ahora que introducimos un líquido, por ejemplo agua, en un recipiente donde previamente se ha hecho el vacío que luego se cierra. Cuando parte del agua se evapora, las moléculas de vapor de agua llenan el espacio vacío del recipiente. Algunas de estas moléculas chocan contra la superficie del líquido y de nuevo toman la forma líquida en un proceso llamado *condensación*. Inicialmente, la velocidad de evaporación es mayor que la de condensación, pero finalmente se alcanza un equilibrio. La presión a la que un líquido se encuentra en equilibrio con su propio vapor, a una determinada temperatura, se denomina **presión de vapor**. Cuando existe este equilibrio y se calienta ligeramente el recipiente, el líquido hierve, se evapora una parte mayor de éste y se acaba restableciendo de nuevo el equilibrio, esta vez a una presión de vapor más alta. Podemos ver en la figura 20.5 que la presión de vapor de un gas depende de su temperatura. Si hubiésemos empezado a comprimir el gas a una temperatura inferior, como la correspondiente a la isoterma *A′* de la misma figura, la presión de vapor también hubiese sido menor y correspondería a la línea horizontal de presión constante que indica *A′*. La temperatura de una sustancia cuya presión de vapor es 1 atm es el **punto de ebullición normal** de dicha sustancia. Por ejemplo, la presión de vapor del agua es 1 atm a la temperatura de 373 K = 100 °C, de modo que esta temperatura es el punto de ebullición normal del agua. En altitudes elevadas, como en la cima de una montaña, la presión es inferior a 1 atm y entonces el agua hierve a una temperatura menor que 373 K. La figura 20.6 muestra las presiones de vapor del agua a varias temperaturas.

A temperaturas por encima de la temperatura crítica T_c, los gases no condensan, sea cualquiera la presión a que se encuentren sometidos. La temperatura crítica para el vapor de agua es 647 K = 374 °C. El punto en el que la isoterma crítica corta la curva a trazos en la figura 20.5 (punto C) se denomina **punto crítico**.

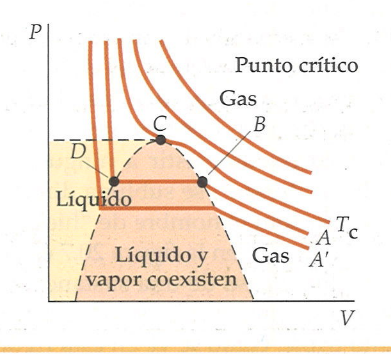


FIGURA 20.5 (*repetida*) Isotermas en el diagrama *PV* de una sustancia.

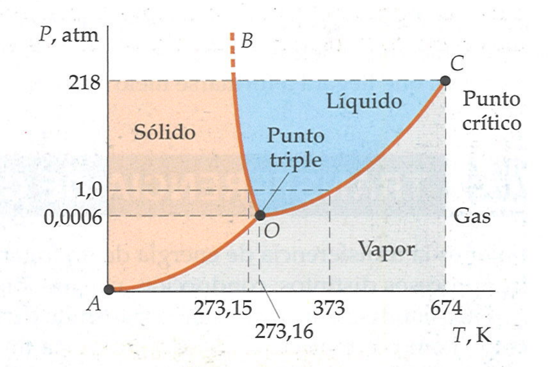


FIGURA 20.7 Diagrama de fases correspondiente al agua. Las escalas de presión y de temperatura no son lineales sino que se han reducido para mostrar todos los puntos interesantes. La curva *OC* es la curva de presión de vapor en función de la temperatura. La curva *OB* es la de fusión, y la *OA*, la de sublimación.

20.3 DIAGRAMAS DE FASE

En la figura 20.7, se representa la presión en función de la temperatura a volumen constante en el caso del agua. Dicha representación recibe el nombre de **diagrama de fases**. La parte del diagrama comprendida entre los puntos *O* y *C* muestra la presión del vapor en función de la temperatura. Al continuar calen-

tando el recipiente, disminuye la densidad del líquido y aumenta la del vapor. En el punto C del diagrama, ambas densidades son iguales. El punto C es el *punto crítico*. En este punto y por encima de él, no existe distinción entre el líquido y el gas. En la tabla 20.3, se dan las temperaturas críticas de diversas sustancias. A temperaturas mayores que la crítica, un gas no se licúa por mucho que se aumente la presión.

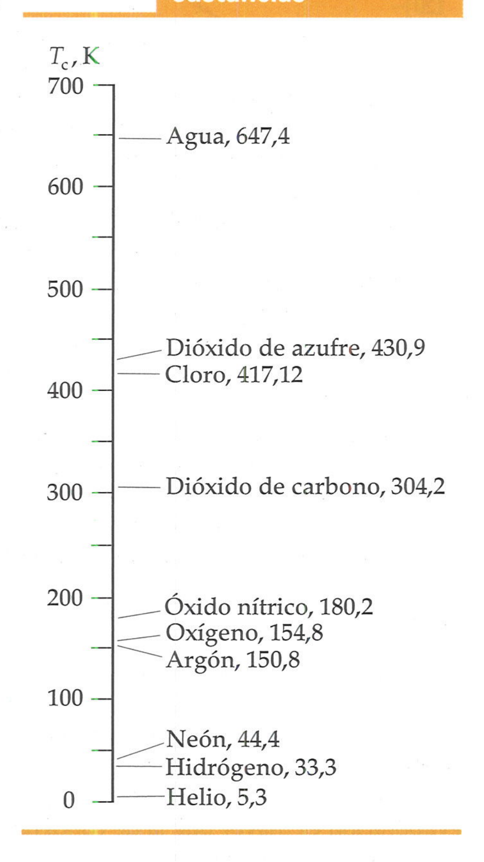
Si ahora enfriamos nuestro recipiente, parte del vapor se condensa en líquido recorriendo en sentido inverso la curva OC en la figura 20.7 hasta que la sustancia alcanza el punto O. En este punto, el líquido empieza a solidificar. El punto O es el **punto triple**, en el que pueden coexistir en equilibrio las fases sólida, líquida y de vapor de una sustancia. Cada sustancia tiene un punto triple único, con una temperatura y presión específicas. La temperatura del punto triple del agua es 273,16 K = 0,01 °C y la presión del punto triple vale 4,58 mmHg.

El líquido no puede existir a temperaturas y presiones por debajo del punto triple. La curva OA del diagrama de fases de la figura 20.7 es el lugar geométrico de las presiones y temperaturas en donde coexisten en equilibrio el sólido y el vapor. El paso directo de sólido a vapor se denomina **sublimación**. Se puede observar este fenómeno si se colocan cubos de hielo en el congelador de una nevera (especialmente si es del tipo que elimina automáticamente la escarcha que se forma). Los cubos de hielo desaparecen finalmente debido a la sublimación. Como la presión atmosférica está muy por encima de la presión del punto triple del agua, nunca se establece el equilibrio entre el hielo y el vapor de agua. La temperatura y presión del punto triple del dióxido de carbono (CO_2) son 216,55 K y 3880 mmHg (5,1 atm), lo cual significa que el CO_2 líquido sólo puede existir a presiones por encima de 5,1 atm. Por lo tanto, a las presiones ordinarias, el dióxido de carbono líquido no puede existir a ninguna temperatura. Cuando el dióxido de carbono sólido se "funde", se sublima directamente a CO_2 gaseoso sin pasar por la fase líquida; de aquí el nombre de "hielo seco".

La curva OB en la figura 20.7 es la curva de fusión que separa la fase sólida y líquida. En el caso de una sustancia como el agua cuya temperatura de fusión disminuye al aumentar la presión, la curva OB se dirige hacia la izquierda a partir del punto triple, como se ve en esta figura. En casi todas las demás sustancias, la temperatura de fusión aumenta cuando crece la presión. En estos casos, la línea OB se curva hacia la derecha desde el punto triple.

Para que una molécula escape de la superficie de un líquido, es decir, se evapore, se necesita energía para romper las atracciones intermoleculares de la superficie del líquido. Por lo tanto, la vaporización es un proceso en el que se enfría el líquido que queda atrás. Si se hace hervir agua de la forma usual, calentándola, el efecto de enfriamiento mantiene constante la temperatura del líquido en su punto de ebullición. Esta es la razón por la que puede utilizarse el punto de ebullición de una sustancia para calibrar termómetros. Sin embargo, también puede hacerse hervir el agua, sin añadirle calor, extrayendo el aire que hay encima, haciendo descender así la presión aplicada. La energía necesaria para la vaporización se extrae, entonces, del propio líquido que queda detrás. Como resultado, el líquido se irá enfriando, incluso hasta el punto en que llegará a formarse hielo en la parte superior del agua hirviendo.

Tabla 20.3 Temperaturas críticas T_c para diversas sustancias



20.4 TRANSFERENCIA DE CALOR

Calor es la transferencia de energía de un lugar a otro y puede realizarse mediante tres procesos distintos: conducción, convección y radiación.

En la **conducción**, la energía se transmite como consecuencia de las interacciones entre átomos o moléculas, aunque no exista un transporte de los propios átomos o moléculas. Por ejemplo, si se calienta uno de los extremos de una barra sólida, los átomos del extremo calentado vibran con mayor energía que los del extremo frío. La interacción entre los átomos más energéticos y los menos energéticos hace que esta energía se transfiera a lo largo de la barra.*

* Si el sólido es un metal, la transferencia de calor se ve facilitada por los electrones libres que se mueven a lo largo del mismo.

En la **convección**, el calor se transfiere mediante un transporte directo de materia. Por ejemplo, el aire caliente próximo al suelo se expansiona, su densidad disminuye, y la fuerza ascensional que actúa sobre él debida al medio que lo rodea hace que suba. Por lo tanto, la energía térmica del aire caliente se transfiere hacia arriba junto con las moléculas de aire caliente.

En la **radiación**, el calor se transfiere a través del espacio en forma de ondas electromagnéticas que se mueven a la velocidad de la luz. Las ondas infrarrojas, la luz visible, las ondas de radio, las ondas de televisión y los rayos X son todas ellas formas de radiación electromagnética y difieren entre sí únicamente por sus longitudes de onda o frecuencias.

En todos los mecanismos de transmisión de calor, la velocidad de enfriamiento de un cuerpo es aproximadamente proporcional a la diferencia de temperatura que existe entre el cuerpo y el medio que le rodea. Este hecho se conoce con el nombre de **ley del enfriamiento de Newton**.

En muchas situaciones reales, los tres mecanismos de transferencia del calor se presentan simultáneamente, aunque alguno de ellos puede predominar sobre los otros. Por ejemplo, las estufas ordinarias transfieren calor por radiación y por convección. Si el elemento calefactor es cuarzo, el principal mecanismo de transferencia del calor es la radiación. Si el elemento calefactor es un metal (que no irradia tan eficazmente como el cuarzo), el principal mecanismo de transferencia del calor es la convección y el aire calentado se eleva para ser reemplazado por aire más frío. Con frecuencia, estos calentadores incluyen un ventilador para acelerar el proceso de convección.

CONDUCCIÓN

En la figura 20.8*a*, se muestra una barra sólida de sección transversal A. Si mantenemos uno de los extremos de la barra a una temperatura elevada y el otro extremo a una temperatura baja, la energía térmica se conduce de forma continua a lo largo de la barra desde el extremo caliente al extremo más frío. En el estado estacionario, la temperatura varía linealmente desde el extremo caliente al extremo frío. La tasa de variación de la temperatura dT/dx a lo largo de la barra se conoce con el nombre de **gradiente de temperatura**.[*]

Sea dT la diferencia de temperatura entre los extremos de un pequeño segmento de longitud dx (figura 20.8*b*). Si llamamos dQ a la cantidad de calor que se transmite a través de la sección transversal de un segmento de la barra en un cierto intervalo de tiempo Δt, la tasa de conducción de calor dQ/dT se denomina **corriente térmica** I. Experimentalmente, se ha comprobado que la corriente térmica es proporcional al gradiente de temperatura y al área de la sección recta A:

$$I = \frac{dQ}{dt} = -kA\frac{dT}{dx} \qquad 20.7$$

DEFINICIÓN: CORRIENTE TÉRMICA

La constante de proporcionalidad k, llamada *coeficiente de conductividad térmica* o simplemente *conductividad térmica*, depende de la composición de la barra.[†] El calor

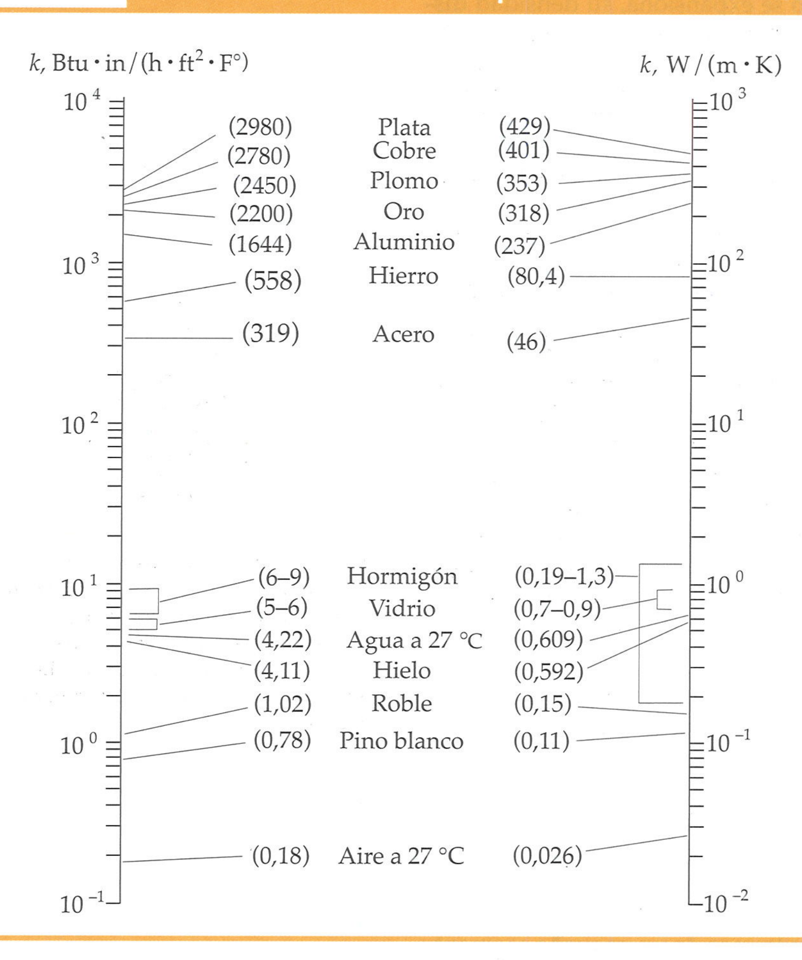
! El calor es la transferencia de energía de una región de temperatura elevada a otra de menor temperatura, de forma que el flujo de calor o corriente térmica va en la dirección hacia donde la temperatura es menor.

FIGURA 20.8 (*a*) Barra conductora aislada con sus extremos a dos temperaturas diferentes. (*b*) Segmento de la barra de longitud dx. La tasa a la que se conduce la energía térmica a lo largo de esta porción es proporcional al área de su sección recta y a la diferencia de temperaturas dT, y es inversamente proporcional al espesor del segmento.

* En realidad, el gradiente de temperatura es un vector. Este vector va en la dirección en que el cambio de temperatura es máximo y su módulo es la tasa de cambio de la temperatura con la distancia en esa dirección.

† No confundir la conductividad térmica con la constante de Boltzmann, que también se designa con la letra k.

Tabla 20.4 Conductividades térmicas *k* para diversos materiales



k, Btu · in/(h · ft² · F°)		k, W/(m · K)
(2980)	Plata	(429)
(2780)	Cobre	(401)
(2450)	Plomo	(353)
(2200)	Oro	(318)
(1644)	Aluminio	(237)
(558)	Hierro	(80,4)
(319)	Acero	(46)
(6–9)	Hormigón	(0,19–1,3)
(5–6)	Vidrio	(0,7–0,9)
(4,22)	Agua a 27 °C	(0,609)
(4,11)	Hielo	(0,592)
(1,02)	Roble	(0,15)
(0,78)	Pino blanco	(0,11)
(0,18)	Aire a 27 °C	(0,026)

se transfiere en la dirección hacia donde la temperatura es menor. Es decir, si la temperatura aumenta con x, entonces el calor viaja en la dirección negativa del eje x. En unidades del SI, la corriente térmica se expresa en watts (joules por segundo) y la conductividad térmica tiene unidades de W/(m · K).* En los EE.UU., la corriente térmica se expresa habitualmente en Btu por hora, el área en pies cuadrados, la longitud (o el espesor) en pulgadas y la temperatura en grados Fahrenheit. La conductividad térmica se expresa entonces en Btu · in/(h · ft² · F°). La tabla 20.4 da las conductividades térmicas de diversos materiales.

Si en la ecuación 20.7 despejamos el incremento de temperatura, resulta

$$|\Delta T| = I\frac{|\Delta x|}{kA} \qquad 20.8$$

es decir,

$$\Delta T = IR \qquad 20.9$$

CAMBIO DE TEMPERATURA EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE TÉRMICA

donde ΔT es la *caída de temperatura* en la dirección de la corriente térmica y $|\Delta x|/(kA)$ es la **resistencia térmica** R:

$$R = \frac{|\Delta x|}{kA} \qquad 20.10$$

DEFINICIÓN: RESISTENCIA TÉRMICA



COMPROBACIÓN CONCEPTUAL 20.1

En una habitación fría, una mesa metálica parece más fría al tacto que una mesa de madera, aunque ambas estén a la misma temperatura. ¿Por qué?

* En algunas tablas, la energía térmica se expresa en calorías o kilocalorías y el espesor del conductor en centímetros.

PROBLEMA PRÁCTICO 20.1

Determinar la resistencia térmica de una chapa de aluminio de 15 cm^2 de área y 2 cm de espesor.

PROBLEMA PRÁCTICO 20.2

¿Qué espesor de plata se necesitaría para que su resistencia térmica fuera equivalente a la de un espesor de 1 cm de aire de igual sección recta?

En muchos problemas prácticos, interesa el flujo de calor que se propaga a través de dos o más conductores (o aislantes) colocados en serie. Por ejemplo, supongamos que queremos conocer el efecto que se produce si se introduce un material aislante de un cierto espesor y conductividad térmica en el espacio comprendido entre dos paneles de yeso. En la figura 20.9, se muestran dos planchas de igual área transversal, pero de diferente material y diferente espesor. Llamamos T_1 a la temperatura en el lado caliente, T_2 a la temperatura de la interfaz entre las planchas, y T_3 a la temperatura en el lado frío. En condiciones de flujo de calor estacionario, la corriente térmica I que atraviese cada plancha debe ser la misma. Esto es una consecuencia del principio de conservación de la energía; para un flujo estacionario, el ritmo con el que la energía entra en una región debe ser igual al ritmo de salida.

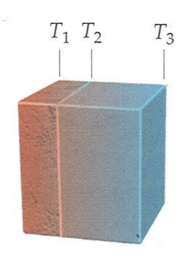


FIGURA 20.9 Dos láminas térmicas conductoras de materiales diferentes puestas en serie. La resistencia térmica equivalente de las láminas en serie es la suma de sus resistencias térmicas individuales. La corriente térmica es la misma a través de ambas láminas.

Si llamamos R_1 y R_2 a las resistencias térmicas de las dos planchas, aplicando la ecuación 20.9 para cada plancha, se cumple

$$T_1 - T_2 = IR_1$$

y

$$T_2 - T_3 = IR_2$$

Sumando ambas expresiones

$$\Delta T = T_1 - T_3 = I(R_1 + R_2) = IR_{eq}$$

o sea

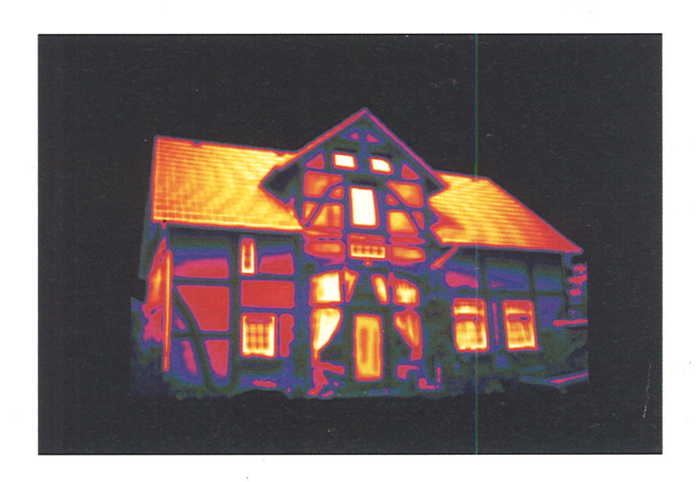
$$I = \frac{\Delta T}{R_{eq}} \qquad 20.11$$

donde R_{eq} es la **resistencia equivalente**. Así, para las resistencias térmicas en serie, la resistencia equivalente es la suma de las resistencias individuales:

$$R_{eq} = R_1 + R_2 + \cdots \qquad 20.12$$

RESISTENCIAS TÉRMICAS EN SERIE

Este resultado puede aplicarse a cualquier número de resistencias en serie. En el capítulo 25, encontraremos esta misma fórmula aplicada a resistencias eléctricas en serie.



Este termograma de una casa muestra que la energía térmica está siendo irradiada al medio exterior. *(Alfred Pasieka/Photo Researchers, Inc.)*

Para calcular la cantidad de calor que sale de una habitación por conducción en un tiempo determinado, es necesario saber cuánto calor sale por las paredes, las ventanas, el suelo y el techo. En este tipo de problema, en el que hay varios caminos para el flujo de calor, se dice que las resistencias están en **paralelo**. La diferencia de temperaturas es la misma para cada camino, pero la corriente térmica es diferente. La corriente térmica total es la suma de las corrientes térmicas a través de cada uno de los caminos en paralelo, que son, de hecho, independientes:

$$I_{\text{total}} = I_1 + I_2 + \cdots = \frac{\Delta T}{R_1} + \frac{\Delta T}{R_2} + \cdots = \Delta T\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \cdots\right)$$

o sea

$$I_{\text{total}} = \frac{\Delta T}{R_{\text{eq}}} \qquad 20.13$$

donde la resistencia equivalente viene dada por

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \cdots \qquad 20.14$$

RESISTENCIAS TÉRMICAS EN PARALELO

Encontraremos esta ecuación de nuevo en el capítulo 25 cuando estudiemos la conducción eléctrica a través de resistencias en paralelo. Obsérvese que tanto para resistencias en serie (ecuación 20.11) como para resistencias en paralelo (ecuación 20.13) I es proporcional a ΔT, en concordancia con la ley del enfriamiento de Newton.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Cálculo de la corriente térmica

PLANTEAMIENTO Determinar si el conjunto de cuerpos para los cuales se desea calcular la corriente térmica forma una asociación en serie o en paralelo.

SOLUCIÓN

1. Utilizando $R = |\Delta x|/(kA)$ (ecuación 20.10), calcular la resistencia térmica de cada cuerpo.
2. Si los cuerpos están asociados en serie, utilizar $R_{\text{eq}} = R_1 + R_2 + \cdots$ (ecuación 20.12) para calcular su resistencia equivalente.
3. Si los cuerpos están asociados en paralelo, utilizar $\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \cdots$ (ecuación 20.14) para calcular su resistencia equivalente.
4. Utilizando $\Delta T = I_{\text{total}} R_{\text{eq}}$ (ecuación 20.9), calcular la corriente térmica total.

COMPROBACIÓN Para las asociaciones en paralelo, asegurarse de que la resistencia equivalente es inferior a la menor de las resistencias de los cuerpos asociados. Para las resistencias en serie, asegurarse de que la resistencia equivalente es mayor que la mayor de las resistencias de los cuerpos asociados.

Ejemplo 20.6 Dos barras metálicas en serie

Dos barras metálicas aisladas, cada una de longitud 5 cm y sección transversal rectangular de lados 2 cm y 3 cm, están encajadas entre dos paredes, una mantenida a 100 °C y la otra a 0 °C (figura 20.10). Las barras son de plomo y plata. Determinar (*a*) la corriente térmica total a través de las barras y (*b*) la temperatura en la interfaz.

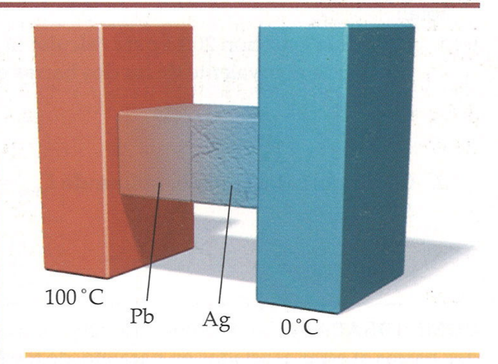


FIGURA 20.10 Dos bloques conductores de calor de materiales diferentes dispuestos en paralelo.

PLANTEAMIENTO Las barras son resistencias térmicas en serie. (*a*) Hallar la corriente térmica total a partir de $I = R_{eq}/\Delta T$, donde la resistencia equivalente R_{eq} es la suma de las resistencias individuales. Utilizando la ecuación 20.10 y las conductividades térmicas dadas en la tabla 20.4, se pueden determinar las resistencias individuales. (*b*) Determinar la temperatura de la interfaz aplicando $\Delta T = IR_1$ a la primera barra solamente y deduciendo ΔT en función del valor de I obtenido en (*a*).

SOLUCIÓN

(*a*) 1. Utilizar $\Delta T = IR$ (ecuación 20.13) para relacionar la corriente térmica con la diferencia de temperaturas:

$$I = \frac{\Delta T}{R}$$

2. Utilizando $R = |\Delta x|/(kA)$ (ecuación 20.10), expresar cada resistencia en función de las conductividades térmicas individuales y de los parámetros geométricos:

$$R_{Pb} = \frac{|\Delta x_{Pb}|}{k_{Pb}A_{Pb}} \qquad R_{Ag} = \frac{|\Delta x_{Ag}|}{k_{Ag}A_{Ag}}$$

$$R_{Pb} = \frac{0{,}050\ \text{m}}{353\ \text{W/(m}\cdot\text{K)} \times (0{,}020\ \text{m} \times 0{,}030\ \text{m})} = 0{,}236\ \text{K/W}$$

$$R_{Ag} = \frac{0{,}050\ \text{m}}{429\ \text{W/(m}\cdot\text{K)} \times (0{,}020\ \text{m} \times 0{,}030\ \text{m})} = 0{,}194\ \text{K/W}$$

3. Hallar R_{eq} utilizando la fórmula para la asociación en serie:

$$R_{eq} = R_{Pb} + R_{Ag} = 0{,}236\ \text{K/W} + 0{,}194\ \text{K/W} = 0{,}430\ \text{K/W}$$

4. Utilizar $\Delta T = IR$ (ecuación 20.13) para hallar la corriente térmica:

$$I = \frac{\Delta T}{R_{eq}} = \frac{100\ \text{K}}{0{,}430\ \text{K/W}} = 232\ \text{W} = \boxed{0{,}23\ \text{W}}$$

(*b*) 1. Calcular la diferencia de temperatura entre los extremos de la barra de plomo utilizando la corriente y la resistencia térmica determinada en (*a*):

$$\Delta T_{Pb} = IR_{Pb} = 232\ \text{W} \times 0{,}236\ \text{K/W} = 54{,}9\ \text{K} = 54{,}9\ °\text{C}$$

2. Utilizar el resultado del paso anterior para determinar la temperatura en la interfaz:

$$T_{if} = 100\ °\text{C} - \Delta T_{Pb} = \boxed{45\ °\text{C}}$$

COMPROBACIÓN Comprobemos el resultado del apartado (*b*) calculando el incremento de temperatura a través de la barra de plata. Esto es, $\Delta T_{Ag} = IR_{Ag} = 232\ \text{W} \times 0{,}194\ \text{K/W} = 92\ °\text{C}$ que coincide con el resultado del apartado (*b*). Obsérvese que la resistencia equivalente (255 K/W) es mayor que cualquiera de las resistencias individuales (2,36 K/W y 0,194 K/W).

Ejemplo 20.7 Dos barras metálicas en paralelo

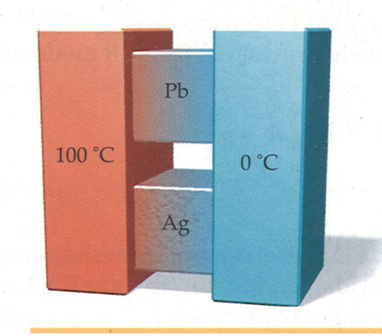


FIGURA 20.11

Las barras metálicas del ejemplo 20.6 se disponen ahora como muestra la figura 20.11. Determinar (*a*) la corriente térmica en cada barra, (*b*) la corriente térmica total y (*c*) la resistencia térmica equivalente del sistema formado por las dos barras.

PLANTEAMIENTO La corriente en cada barra se determina utilizando $I = \Delta T/R$, siendo R la resistencia térmica de la barra deducida en el ejemplo 20.6. La corriente total es la suma de las corrientes. La resistencia equivalente puede determinarse a partir de la ecuación 20.14 o a partir de $I_{total} = \Delta T/R_{eq}$.

SOLUCIÓN

(*a*) Calcular la energía térmica de cada barra:

$$I_{Pb} = \frac{\Delta T}{R_{Pb}} = \frac{100\ \text{K}}{0{,}236\ \text{K/W}} = \boxed{0{,}42\ \text{kW}}$$

$$I_{Ag} = \frac{\Delta T}{R_{Ag}} = \frac{100\ \text{K}}{0{,}194\ \text{K/W}} = \boxed{0{,}52\ \text{kW}}$$

(*b*) Sumar estos resultados para deducir la corriente total:

$$I_{total} = I_{Pb} + I_{Ag} = 0{,}42 \text{ kW} + 0{,}52 \text{ kW} = \boxed{0{,}94 \text{ kW}}$$

(*c*) 1. Utilizar la ecuación 20.14 para calcular la resistencia equivalente de las dos barras en paralelo:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_{Pb}} + \frac{1}{R_{Ag}} = \frac{1}{0{,}236 \text{ K/W}} + \frac{1}{0{,}194 \text{ K/W}}$$

de este modo, $R_{eq} = \boxed{0{,}11 \text{ K/W}}$

2. Comprobar el resultado, utilizando $I_{total} = \Delta T/R_{eq}$:

$$I_{total} = \frac{\Delta T}{R_{eq}}$$

$$R_{eq} = \frac{\Delta T}{I_{total}} = \frac{100 \text{ K}}{0{,}94 \text{ kW}} = \boxed{0{,}11 \text{ K/W}}$$

COMPROBACIÓN La diferencia de temperaturas de 100 K es la misma en cada una de las dos barras al estar asociadas en paralelo, de forma que la corriente térmica que pasa por cada una es mayor que la que pasaba en cada una de las barras del ejemplo 20.6 en el que las barras estaban asociadas en serie y cuya diferencia de temperaturas era inferior a 100 K. Además, en el ejemplo 20.7, la corriente térmica total es igual a la suma de las corrientes térmicas de cada una de las barras, mientras que en el ejemplo 20.6 la corriente térmica total es igual a la corriente en cada barra. Entonces, resulta plausible que la corriente total (0,94 kW) con las barras en paralelo sea superior al cuadruple de la corriente total (232 W) con las barras en serie.

OBSERVACIÓN La resistencia equivalente es menor que cualquiera de las resistencias individuales. Este es el caso de las resistencias en paralelo.

En la industria relacionada con la construcción, la resistencia térmica por pie cuadrado de sección transversal de un material recibe el nombre de **factor *R***, al que designaremos por R_f. Consideremos una lámina de 32 pie^2 de material aislante de espesor Δx y factor $R_f = 7{,}2$. Es decir, cada pie cuadrado (figura 20.12) presenta una resistencia térmica de 7,2 F°/(Btu/h). Los 32 pies cuadrados están en paralelo, de modo que la resistencia neta R_{neta} se calcula utilizando la ecuación 20.14, dando

$$\frac{1}{R_{neta}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \cdots = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_f} + \cdots = \frac{32}{R_f} \qquad \text{de donde} \qquad R_{total} = \frac{R_f}{32}$$

Así, la resistencia térmica total R expresada en F°/(Btu/h) es igual al factor R dividido por el área A dada en pies cuadrados. Esto es

$$R_{neta} = \frac{R_f}{A}$$

Como la resistencia total R_{total} está relacionada con la conductividad por medio de $R_{neta} = |\Delta x|/(kA)$ (ecuación 20.10), se puede expresar el factor R mediante

$$R_f = R_{neta}A = \frac{|\Delta x|}{k} \qquad 20.15$$

DEFINICIÓN: FACTOR *R*

donde $|\Delta x|$ es el espesor expresado en pulgadas y k es la conductividad en Btu · in/(h · ft^2 · F°). La tabla 20.5 recoge factores R para distintos materiales. En función del factor R, la ecuación 20.9 para la corriente térmica es

$$\Delta T = IR_{neta} = \frac{I}{A}R_f \qquad 20.16$$

Para planchas de material aislante de igual área en serie, R_f se reemplaza por el factor R equivalente, $R_{f\,eq}$

$$R_{f\,eq} = R_{f1} + R_{f2} + \cdots$$



FIGURA 20.12 Para un espesor de 1 pulgada de este material, $R_f = 7{,}2$. (*Gentileza de Eugene Mosca.*)

Tabla 20.5 Factores R, $\Delta x/k$ para diferentes materiales de construcción

Material	Espesor, in	R_f, h · ft² · F°/Btu
Construcción con planchas		
Yeso o planchas de yeso	0,375	0,32
Contrachapado (Douglas)	0,5	0,62
Contrachapado o paneles de madera	0,75	0,93
Conglomerado, densidad media	1,0	1,06
Materiales de acabado de suelo		
Alfombra y materiales de fibra	1,0	2,08
Azulejo		0,5
Madera (noble)	0,75	0,68
Aislamiento del tejado	1,0	2,8
Tejado		
Asfalto en rollos para terrazas		0,15
Tejas planas de asfalto		0,44
Ventanas		
Panel simple		0,9
Panel doble		1,8

Si las planchas están situadas en paralelo, se calcula la corriente térmica a través de cada plancha y se suman para obtener la corriente total.

Ejemplo 20.8 Pérdida de calor a través de un tejado

Póngalo en su contexto

Estamos ayudando a la familia de un amigo a poner nuevos módulos de asfalto en el tejado de su cabaña de invierno. El tejado, de 60 pie × 20 pie, está hecho de tableros de pino de una pulgada de espesor cubiertos con tejas planas de asfalto. Hay sitio para 8 pulgadas de aislamiento y la familia se está preguntando qué diferencia habría en la factura de energía si instalaran el aislamiento de dos pulgadas. Sabiendo que estamos estudiando física, nos piden nuestra opinión.

PLANTEAMIENTO Para valorar la situación, hemos de calcular el factor R de cada capa del tejado. Como las capas están en serie, el factor R equivalente es precisamente la suma de dos factores R individuales. El objetivo es calcular el factor R equivalente del tejado con y sin aislamiento. Los factores R de las tejas de asfalto y del aislamiento del tejado se pueden encontrar en la tabla 20.5. El factor R del tablón de pino se calcula a partir de su conductividad térmica, que aparece en la tabla 20.4. Obsérvese que las tejas se colocan solapadas, de modo que en el tejado hay dos capas de asfalto.

SOLUCIÓN

1. El factor R equivalente es la suma de los factores R individuales:
$$R_{f\,eq} = R_{f\,pino} + R_{f\,asf} + R_{f\,ais}$$

2. El factor R de la doble capa de tejas es el doble del factor R de una capa:
$$R_{f\,asf} = 2(0{,}44\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}) = 0{,}88\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}$$

3. El factor R para el aislamiento del techo de 2 pulgadas es el doble del de 1 pulgada:
$$R_{f\,ais} = 2(2{,}8\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}) = 5{,}6\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}$$

4. El factor R para la madera de pino de 1 pulgada de espesor se obtiene a partir de la conductividad:
$$R_{f\,p} = \frac{\Delta x_p}{k_p} = \frac{1{,}0\ \mathrm{in}}{0{,}78\ \mathrm{Btu\cdot in/(h\cdot pie^2\cdot °F)}} = 1.28\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}$$

5. El factor R equivalente sin aislamiento es:
$$R'_{f\,eq} = R_{f\,pino} + R_{f\,asf} = 1{,}28\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu} + 0{,}88\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}$$
$$= 2{,}16\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu} = 2{,}2\ \mathrm{h\cdot pie^2\cdot °F/Btu}$$

6. El factor R equivalente con aislamiento es:

$$R_{\text{f eq}} = R_{\text{f pino}} + R_{\text{f asf}} + R_{\text{f ais}} = R'_{\text{f eq}} + R_{\text{f ais}}$$
$$= 2{,}16\ \text{h}\cdot\text{pie}^2\cdot{}^\circ\text{F/Btu} + 5{,}6\ \text{h}\cdot\text{pie}^2\cdot{}^\circ\text{F/Btu}$$
$$= 7{,}76\ \text{h}\cdot\text{pie}^2\cdot{}^\circ\text{F/Btu}$$

7. Una comparación de los dos factores R equivalentes es su cociente:

$$\frac{R'_{\text{f eq}}}{R_{\text{f eq}}} = \frac{2{,}16}{7{,}76} = 0{,}28$$

8. Al añadir el aislamiento, la tasa de pérdida de calor se reduce en un 72%. ¿Es el 72% una pérdida de calor grande o pequeño? Utilizando la ecuación 20.16 calculamos la corriente térmica I' a través de todo el tejado:

$$\Delta T = IR_{\text{neta}} = \frac{I}{A}R_{\text{f}}$$
$$I' = \frac{A}{R'_{\text{f eq}}}\Delta T = \frac{(60\ \text{pie})(20\ \text{pie})}{2{,}16\ \text{h}\cdot\text{pie}^2\cdot{}^\circ\text{F/Btu}}\Delta T = [556\ (\text{Btu/h})/{}^\circ\text{F}]\Delta T$$
$$= [5{,}6\times10^2\ (\text{Btu/h})/{}^\circ\text{F}]\Delta T$$

9. Para completar el cálculo, suponemos que la temperatura dentro de la cabaña se mantiene a 70 °F y que en el exterior durante el invierno es unos 40 °F más fría:

$$I' = [556\ (\text{Btu/h})/{}^\circ\text{F}]\Delta T$$
$$= [556\ (\text{Btu/h})/{}^\circ\text{F}](40\ {}^\circ\text{F}) = 22\,200\ \text{Btu/h}$$

y $I = 0{,}28I' = 0{,}28(22\,200\ \text{Btu/h}) = 6200\ \text{Btu/h}$

de manera que la reducción debida al aislamiento es

$$I' - I = 22\,200\ \text{Btu/h} - 6200\ \text{Btu/h} = 16\times10^3\ \text{Btu/h}$$

10. La instalación de 2 pulgadas de aislamiento reduce las pérdidas de calor a través del tejado en 16000 Btu/h. La cabaña se calienta con propano y el contenido energético del propano es de 92000 Btu/gal. Aislando el tejado, el consumo se reduce en aproximadamente 4,2 galones de propano cada 24 horas de uso:

Como el propano cuesta unos 3 $/gal, el ahorro por día se eleva a 12,60 $, o sea 376 $ por mes. La familia de nuestro amigo está impresionada por el ahorro potencial (y por la utilidad de nuestros conocimientos de física) y está decidida a instalar las 2 pulgadas de aislamiento.

COMPROBACIÓN No debe sorprendernos que la instalación de aislamiento produzca un ahorro económico.

OBSERVACIÓN Esta valoración de los costes no incluye el precio de comprar e instalar el aislante.

PROBLEMA PRÁCTICO 20.3 ¿Cuánto ahorro adicional podrá obtenerse añadiendo más aislamiento al tejado?

La conductividad térmica del aire es muy pequeña en comparación con las de los materiales sólidos, de modo que el aire es un aislante muy bueno. Sin embargo, cuando existe un espacio con aire relativamente grande —como sucede, por ejemplo, entre los dos cristales de una doble ventana— el rendimiento aislante del aire se ve muy reducido debido a la convección. Siempre que existe una diferencia de temperatura entre las diferentes partes de un espacio lleno de aire, las corrientes de convección actúan rápidamente para igualar las temperaturas, de modo que la conductividad efectiva se ve muy aumentada. En el caso de ventanas de doble panel, el espaciado óptimo debe tener de 1 a 2 cm. Si el espacio con aire es más ancho, se reduce en la práctica la resistencia térmica de una ventana de doble panel debido a la convección.

Se saca mayor provecho de las propiedades aislantes del aire si se logra mantener el aire en pequeños paquetes separados entre sí, de forma que la convección no pueda tener lugar. Esta es la razón de las excelentes propiedades aislantes del plumón de ganso y del poliestireno.

Si se toca la parte interior de la superficie del cristal de una ventana cuando hace frío en el exterior, se observa que la superficie se encuentra considerablemente más fría que el interior de la habitación. La resistencia térmica de una ventana se debe principalmente a la existencia de finas capas de aire aislante, que se adhieren a ambos lados de la superficie del cristal. El espesor del cristal no influye prácticamente en el valor de la resistencia térmica total. La película de aire contribuye generalmente con un factor R de aproximadamente 0,45 por cada lado de la superficie; por lo tanto, el factor R de una ventana de N hojas es aproximadamente igual a $0{,}9N$. Cuando la velocidad del viento es grande, la capa de aire exterior disminuye considerablemente, por lo que el factor R para la ventana se hace más pequeño.

CONVECCIÓN

La convección es la transferencia de calor que se realiza mediante el movimiento del propio medio. Es el responsable de las grandes corrientes oceánicas, así como de la circulación global de la atmósfera. En el caso más simple, la convección surge cuando un fluido (gas o líquido) se calienta por debajo. El fluido, al calentarse, se expansiona y se eleva, mientras que el fluido más frío se hunde. La descripción matemática de la convección es muy compleja, ya que el flujo depende de la diferencia de temperatura en las distintas partes del fluido, y esta diferencia de temperatura se ve afectada por el propio flujo.

Aproximadamente, el calor transmitido por convección desde un cuerpo a sus alrededores es proporcional al área del cuerpo y a la diferencia de temperatura entre el cuerpo y el fluido en el que se encuentre inmerso. Este calor transmitido se puede expresar mediante una ecuación y definir un coeficiente de convección, pero el ánalisis de los complejos problemas relacionados con la convección no es objeto de este libro.

RADIACIÓN

Todos los cuerpos emiten y absorben radiación electromagnética. Cuando un cuerpo está en equilibrio térmico con su medio, emite y absorbe energía al mismo ritmo. La energía térmica irradiada por un cuerpo por unidad de tiempo es proporcional al área del cuerpo y a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. Este resultado, obtenido empíricamente por Josef Stefan en 1879 y deducido teóricamente por Ludwig Boltzmann unos cinco años después, recibe el nombre de **ley de Stefan-Boltzmann** y se expresa en la forma:

$$P_r = e\sigma AT^4 \quad 20.17$$

LEY DE STEFAN-BOLTZMANN

donde P_r es la potencia radiada en watts, A el área, y σ una constante universal que recibe el nombre de constante de Stefan-Boltzmann, cuyo valor es

$$\sigma = 5{,}6703 \times 10^{-8}\ \text{W/(m}^2\cdot\text{K}^4) \quad 20.18$$

y e es la **emisividad** de la superficie radiante, una magnitud adimensional que varía de 0 a 1 y que depende de la composición de la superficie del objeto.

Cuando la radiación incide sobre un objeto opaco, parte de la radiación se refleja y parte se absorbe. Los objetos de colores claros reflejan la mayor parte de la radiación visible, mientras que los objetos oscuros absorben su mayor parte. El ritmo con que absorbe radiación un cuerpo viene dado por

$$P_a = e\sigma AT_0^4 \quad 20.19$$

donde T_0 es la temperatura de la fuente de radiación.

Supongamos que un cuerpo a temperatura T está rodeado por un medio a temperatura T_0. Si un cuerpo emite más radiación que la que absorbe, se enfría, mientras que el medio se calienta. Si el cuerpo absorbe energía radiante a un ritmo mayor del que la emite, entonces el cuerpo se calienta y el medio se enfría. Podemos expresar la potencia neta radiada por un cuerpo a la temperatura T situado en un medio de temperatura T_0 como

$$P_{neta} = e\sigma A(T^4 - T_0^4) \quad 20.20$$

Cuando un cuerpo está en equilibrio con su medio, $T = T_0$; entonces, el cuerpo emite y absorbe radiación al mismo ritmo.

Un cuerpo que absorbe toda la radiación que incide sobre él posee una emisividad igual a 1 y recibe el nombre de **cuerpo negro**. Un cuerpo negro también es un emisor de radiación ideal. El concepto de cuerpo negro ideal es importante, puesto que las características de la radiación emitida por tal cuerpo pueden calcularse teóricamente. Un material como el terciopelo negro posee unas propiedades próximas a las del cuerpo negro ideal, pero la mejor forma práctica de obtener un cuerpo negro ideal es practicar un pequeño orificio que conduzca a una cavidad (figura 20.13), por ejemplo, el orificio de una cerradura de una puerta cerrada. La radiación que incide sobre el orificio posee una pequeña probabilidad de ser reflejada de nuevo al exterior por lo que la mayor parte es absorbida por las paredes de la cavidad. De esta ma-

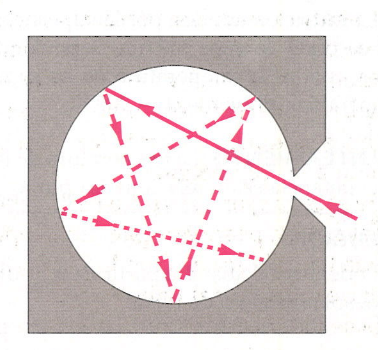


FIGURA 20.13 Un pequeño orificio en una cavidad constituye la mejor aproximación a un cuerpo negro ideal. La radiación que entra en la misma tiene una probabilidad muy pequeña de salir de la cavidad por lo que la mayor parte es absorbida. La radiación emitida a través del orificio (no mostrada en la figura) es, por lo tanto, característica de la temperatura de las paredes de la cavidad.

nera, la radiación emitida a través del orificio es característica de la temperatura de las paredes de la cavidad.

La radiación emitida por un cuerpo a temperaturas inferiores a 600 °C no es visible para el ojo humano. La radiación emitida por cuerpos que están a temperatura ambiente se concentra en longitudes de onda mucho mayores que la correspondientes a la luz visible. A medida que aumenta la temperatura del cuerpo, crece la cantidad de energía que emite y se extiende a frecuencias cada vez mayores (y longitudes de onda cada vez más cortas). Cuando un cuerpo se encuentra a 600-700 °C, emite radiación en la zona del espectro visible de forma que brilla con un color rojo oscuro; a temperaturas más elevadas, el cuerpo adquiere una tonalidad roja brillante o incluso un color "blanco". En la figura 20.14, se muestra la potencia radiada por un cuerpo negro en función de la longitud de onda para diferentes temperaturas. La longitud de onda para la cual la potencia es un máximo varía inversamente con la temperatura. Este resultado se conoce con el nombre de ley del desplazamiento de Wien:

$$\lambda_{máx} = \frac{2{,}898\ \text{mm}\cdot\text{K}}{T} \tag{20.21}$$

LEY DEL DESPLAZAMIENTO DE WIEN

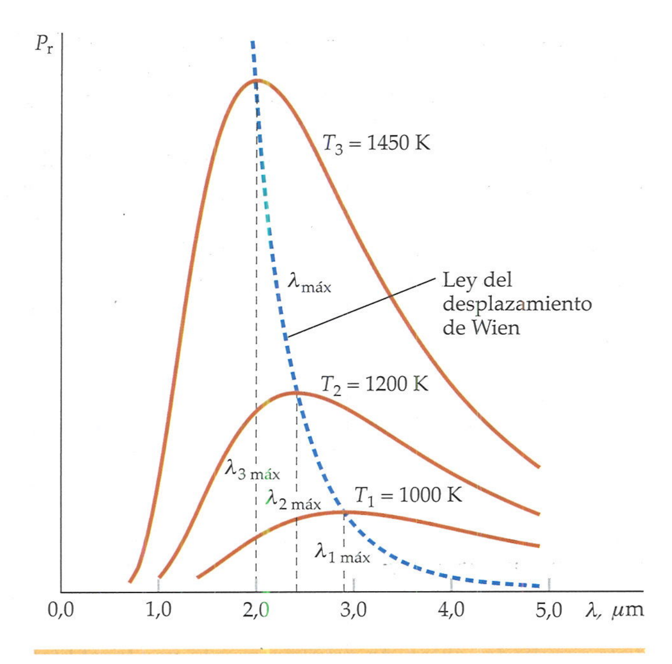
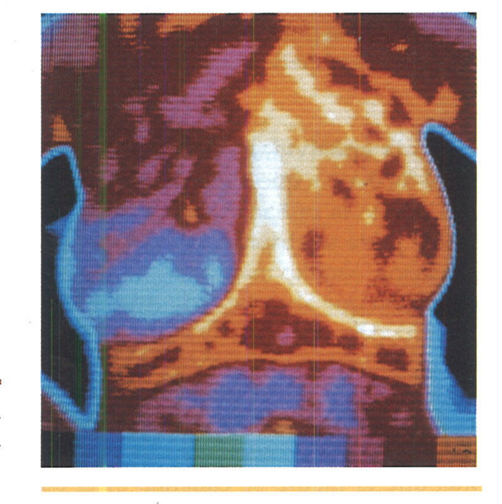


FIGURA 20.14 Potencia radiada en función de la longitud de onda correspondiente a la radiación emitida por un cuerpo negro. La temperatura de la superficie radiante se indica en la figura. La longitud de onda $\lambda_{máx}$ a la cual se emite la máxima potencia varía inversamente con la temperatura T de la superficie del cuerpo negro.

Esta ley se utiliza para determinar las temperaturas de las estrellas analizando su radiación. También se puede utilizar para representar las variaciones de temperatura en diferentes regiones de la superficie de un objeto, lo que constituye una **termografía**. Las termografías pueden emplearse para detectar el cáncer porque los tejidos cancerosos tienen una temperatura ligeramente superior a los tejidos sanos de su alrededor.

Las curvas de distribución espectral del cuerpo negro indicadas en la figura 20.14 desempeñaron un papel importante en la historia de la física. Las discrepancias existentes entre los cálculos teóricos realizados a partir de estas curvas, utilizando la termodinámica clásica, y las medidas experimentales de la distribución espectral fueron las que condujeron a Max Planck a desarrollar las primeras ideas acerca de la cuantización de la energía en 1900.



Termografía utilizada para detectar un tumor canceroso. (*Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.*)

Ejemplo 20.9 Radiación procedente del Sol

(*a*) La radiación emitida por la superficie del Sol presenta su máxima potencia a una longitud de onda de unos 500 nm. Suponiendo que el Sol sea un cuerpo negro emisor de radiación, ¿cuál es la temperatura de su superficie? (*b*) Calcular $\lambda_{máx}$ de un cuerpo negro a la temperatura ambiente, $T = 300$ K.

PLANTEAMIENTO La temperatura de la superficie y la longitud de onda de emisión a máxima potencia están relacionadas por $\lambda_{máx} = 2{,}898\ \text{mm}\cdot\text{K}/T$ (ecuación 20.21).

SOLUCIÓN

(*a*) Podemos calcular T a partir de $\lambda_{máx}$ utilizando la ley del desplazamiento de Wien:

$$\lambda_{máx} = \frac{2{,}898\ \text{mm}\cdot\text{K}}{T} \quad \text{de donde}$$

$$T = \frac{2{,}898\ \text{mm}\cdot\text{K}}{\lambda_{máx}} = \frac{2{,}898\ \text{mm}\cdot\text{K}}{500\ \text{nm}} = \boxed{5800\ \text{K}}$$

(*b*) Aplicar la ley del desplazamiento de Wien para $T = 300$ K:

$$\lambda_{máx} = \frac{2{,}898\ \text{mm}\cdot\text{K}}{300\ \text{K}} = 9{,}66 \times 10^{-6}\ \text{m} = \boxed{9{,}66\ \mu\text{m}}$$

COMPROBACIÓN El resultado del apartado (*b*) para $\lambda_{máx}$ resulta ser 19 veces mayor que 500 nm (el valor de $\lambda_{máx}$ para el Sol), y el resultado del apartado (*a*) de 5800 K para la temperatura de la superficie del Sol es 19 veces mayor que 300 K, que es la temperatura de la superficie del cuerpo del apartado (*b*). La ley de Wien dice que $\lambda_{máx}$ es inversamente proporcional a la temperatura del emisor, por lo que el resultado es correcto.

OBSERVACIÓN La longitud de onda máxima para la radiación solar está en el espectro visible. El espectro de la radiación procedente del Sol coincide bastante bien con la del cuerpo negro, de forma que el Sol puede considerarse como un cuerpo negro.

Para $T = 300$ K, el espectro del cuerpo negro tiene el pico en el infrarrojo, a longitudes de onda muy superiores a las que son visibles para el ojo humano. Hay superficies que no son negras a nuestros ojos y que pueden actuar como cuerpos negros para la radiación y absorción del infrarrojo. Así, se ha determinado experimentalmente que la piel de los seres humanos de todas las razas es negra para la radiación infrarroja; por lo tanto, la emisividad de la piel es 1,00 para su propio proceso de radiación.

Ejemplo 20.10 Radiación procedente del cuerpo humano — *Inténtelo usted mismo*

Calcular la pérdida neta de energía radiante de una persona desnuda en una habitación a 20 °C suponiendo que la persona se comporta como un cuerpo negro, con una superficie de área igual a 1,4 m² y temperatura superficial de 33 °C = 306 K. (La temperatura superficial del cuerpo humano es ligeramente inferior que su temperatura interna, 37 °C, debido a la resistencia térmica de la piel.)

PLANTEAMIENTO Utilizar $P_{\text{neta}} = e\sigma A(T^4 - T_0^4)$, con $e = 1$, $T = 306$ K y $T_0 = 293$ K, para determinar la diferencia entre las potencias emitidas y absorbidas.

SOLUCIÓN

Tape la columna de la derecha e intente resolverlo usted mismo.

Pasos	Respuesta
Utilizar $P_{\text{neta}} = e\sigma A(T^4 - T_0^4)$, con $e = 1$, $T = 306$ K, y $T_0 = 293$ K.	$P_{\text{neta}} = 111\text{ W} = \boxed{0{,}11\text{ kW}}$

COMPROBACIÓN Un ritmo de 0,11 kW es equivalente a 2300 kcal/día, valor que coincide en orden de magnitud con el valor real.

OBSERVACIÓN Esta gran pérdida de energía es aproximadamente igual al ritmo metabólico basal de 120 W. El hombre se protege de esta gran pérdida de energía mediante el uso de ropas, que, debido a su baja conductividad térmica, poseen una temperatura exterior mucho más baja que la piel, por lo que las pérdidas térmicas por radiación son mucho menores.

Cuando la temperatura T de un cuerpo no difiere demasiado de la de su medio, T_0, el cuerpo radiante obedece la ley del enfriamiento de Newton. Esto puede deducirse escribiendo la ecuación 20.20 en la forma

$$P_{\text{neta}} = e\sigma A(T^4 - T_0^4) = e\sigma A(T^2 + T_0^2)(T^2 - T_0^2)$$
$$= e\sigma A(T^2 + T_0^2)(T + T_0)(T - T_0)$$

Cuando la diferencia $T - T_0$ es pequeña, puede reemplazarse T_0 por T en las dos sumas con un cambio pequeño en el resultado. Así, resulta

$$P_{\text{neta}} \approx e\sigma A(T_0^2 + T_0^2)(T_0 + T_0)(T - T_0) = 4e\sigma AT_0^3\,\Delta T$$

La potencia neta irradiada es, aproximadamente, proporcional a la diferencia de temperatura, de acuerdo con la ley del enfriamiento de Newton. Este resultado también puede obtenerse utilizando la aproximación diferencial:

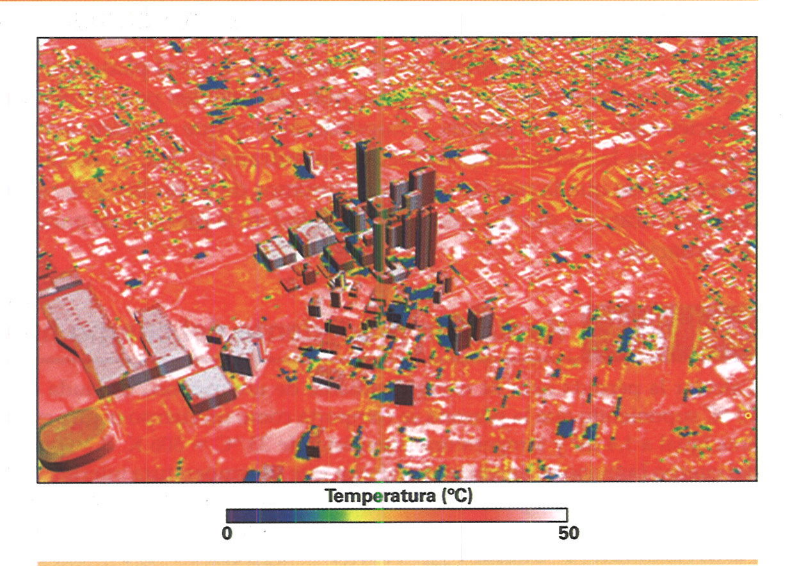
$$\Delta P_r \approx \left.\frac{dP_r}{dT}\right|_{T=T_0}(T - T_0)$$

donde $P_r = e\sigma A(T^4 - T_0^4)$. Para una pequeña diferencia de temperaturas $T - T_0$, se tiene

$$\Delta P_r = e\sigma A\,4T^3\Big|_{T=T_0}(T - T_0) = 4e\sigma AT_0^3\,\Delta T$$

Temas de actualidad en Física

Islas urbanas de calor: noches cálidas en la ciudad



Los lados de los edificios de este termograma de Atlanta (Georgia) que no están colocados hacia el Sol presentan color azul oscuro o negro. Esto se debe a que estos lados son más fríos que los que reciben directamente la luz solar. Las zonas con temperaturas más elevadas aparecen de color blanco. *(NASA/Goddard Space Flight Center Scientific Visualization Studio.)*

En 1820, Luke Howard publicó los registros de la temperatura de Londres y sus alrededores durante varios años. Sus registros mostraron que Londres era más cálido que sus suburbios y áreas rurales y que esta diferencia era más pronunciada por la noche. Observó que Londres estaba 2,1 °C más caliente que las áreas rurales de su entorno[1]. En 2004, las observaciones mostraron que Phonenix podía estar hasta 10 °C más caliente que sus alrededores[2]. Londres y Phoenix son islas urbanas de calor (UHI, *urban heat island*). En general, las ciudades con calles pavimentadas y muchos edificios son más cálidas que sus periferias.

Un factor importante para la formación de UHI es la falta de árboles y otras plantas. Durante el día, las plantas enfrían su entorno a causa del agua que liberan, que tiene un alto calor latente. En las áreas rurales e incluso en las zonas ajardinadas de las ciudades, se utiliza gran parte de la energía en evaporar el agua expulsada por las plantas y muy poca para aumentar la temperatura superficial[3]. Además, las plantas reflejan gran parte de la radiación infrarroja (calor) de la radiación solar, mientras que el asfalto, acero, vidrio, hormigón y aluminio absorben y retienen la radiación infrarroja. Otro factor es la geometría de las ciudades. Los cañones urbanos, formados por altos edificios en ambos lados de una calle, reflejan la radiación infrarroja hacia otras superficies más absorbentes de la ciudad[4]. Las áreas abiertas permiten la emisión del calor mediante radiación del suelo y estructuras cercanas.

Además del calor radiado, el agua de lluvia que circula por las áreas urbanas se calienta por conducción. En agosto del 2001, una tormenta de lluvia en Cedar Rapids (Iowa) hizo aumentar la temperatura de un arroyo en 10,5 °C en una hora, lo que causó la muerte de muchos peces.[5] La lluvia que cayó era más fría que la del arroyo, pero la mayor parte del agua que entraba en el arroyo procedía de corrientes de agua que se calentaron al circular por los pavimentos calientes de la ciudad. Similares repentinos ascensos de temperatura se han observado también en corrientes de lluvia que circulan por ciudades de Minnesota, Wisconsin, Oregon[6] y California[7].

En 1996, para respaldar a los juegos olímpicos de Atlanta, se hizo una gran inversión para efectuar medidas meteorológicas especiales en Georgia.[8] Los datos revelaron que la convección generada por las UHI modificaba los patrones meteorológicos de la zona y, como consecuencia, se registraban mayores precipitaciones en las áreas de la ciudad situadas en la dirección preferente del viento[9]. También se registraban mayores precipitaciones en las áreas situadas en la dirección del viento a una distancia de hasta 64 km del centro de las ciudades de Dallas, San Antonio[10] y Saint Louis[11]. Los cambios en la convección causados por las UHI son complejos, pero los efectos de las precipitaciones son mensurables.

Los urbanistas están desarrollando formas de enfriar las UHI[12]. El ayuntamiento de Chicago tiene un "techo verde" con plantas y pasillos reflectantes. La temperatura del tejado ajardinado se monitoriza y compara con la del tejado negro asfaltado del edificio Cook Country. La temperatura del tejado del Ayuntamiento puede ser de unos 33 °C menor que la de los tejados negros asfaltados.[13] Muchas ciudades promueven la plantación de árboles[14] y otras apoyan utilizar superficies reflectantes[15], pavimentos permeables y el uso de tejados verdes[16]. Las islas urbanas de calor están siendo tratadas por las tecnologías del frío.

1 Howard, Luke, *The Climate of London, Deduced from Meteorological Observations Made in the Metropolis and Various Places around It*, 2nd ed. London: Harvey and Darton, 1833.
2 Fast, J. D, Torcolini, J. C., and Redman, R., "Pseudovertical Temperature Profiles and the Urban Heat Island Measured by a Temperature Dataloger Network in Phoenix, Arizona", *Journal of Applied Meteorology*, Jan. 2005, Vol. 44, No. 1, 3–13.
3 Souch, C., and Grimmond, S., "Applied Climatology: Urban Climate", *Progress in Physical Geography*, Feb. 2006, Vol. 30, No. 2, 270–279.
4 Kusaka, H., and Kimura, F., "Thermal Effects of Urban Canyon Structure on the Nocturnal Heat Island: Numerical Experiment Using a Mesoscale Model Coupled with an Urban Canopy Model", *Journal of Applied Meteorology*, Dec. 2004, Vol. 43, No. 12, 1899–1910.
5 Boshart, R., "Urban Trout Stream Still in Works—DNR Targeting McLoud Run in C. R., Despite Recent Fish Kill," *The Gazette*, Aug. 9, 2001, B1+.
6 Frazer, Lance, "Paving Paradise: The Perils of Impervious Surfaces", *Environmental Health Perspective*, Jul. 2005, Vol. 113, No. 7, 456–462.
7 Fowler, B., and Rasmus, J., "Seaside Solution", *Civil Engineering*, Dec. 2005, 44–49.
8 Skindrud, Erik, "Georgia on Their Minds", *Science News*, Jul. 13, 1996. http://www.sciencenews.org/pages/sn_arch/7_13_96/bob1.htm
9 Dixon, P. G., and Mote, T. L., "Patterns and Causes of Atlanta's Urban Heat Island-Initiated Precipitation", *Journal of Applied Meteorology*, Sept. 2003, Vol. 42, No. 9, 1273–1284.
10 Shepard, J., Pierce, H., and Negri, A., "Rainfall Modification by Major Urban Areas: Observations from Spaceborne Rain Radar on the TRMM Satellite", *Journal of Applied Meteorology*, Jul. 2002, Vol. 41, No. 7, 689–701.
11 "Urban-related Weather Anomalies", *Science News*, Mar. 5, 1977, Vol. 111, No. 10, 152.
12 Wade, B., "Putting the Freeze on Heat Islands", *American City & County*, Feb. 2000, 30–40.
13 "Monitoring the Rooftop Garden's Benefits", City of Chicago Department of Environment. http://chicagorooftops.notlong.com
14 Duncan, H., "Trees, Please: More Cities Enacting Tree Ordinances, but Enforcement Is the Age-Old Problema", *Macon Telegraph*, July 6, 2006, A1.
15 "NASA Assesses Strategies to 'Turn Off the Heat' in New York City", *Engineered Systems*, April 2006, 79–80.
16 Hoffman, L., "Green Roof Storm Water Modeling", *BioCycle*, Feb. 2006, 38–40.

Resumen

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
1. Dilatación térmica		
Coeficiente de dilatación lineal	$\alpha = \dfrac{\Delta L/L}{\Delta T}$	20.2
Coeficiente de dilatación cúbica	$\beta = \dfrac{\Delta V/V}{\Delta T} = 3\alpha$	20.4, 20.5
2. Ecuación de estado de Van der Waals	La ecuación de estado de Van der Waals describe el comportamiento de los gases reales en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, teniendo en cuenta el espacio ocupado por las propias moléculas del gas y la atracción intermolecular: $\left(P + \dfrac{an^2}{v^2}\right)(V - bn) = nRT$	20.6
3. Presión de vapor	La presión de vapor es la presión a la cual las fases líquida y gaseosa de una sustancia están en equilibrio a una temperatura dada. El líquido hierve a esa temperatura para la cual la presión externa es igual a la presión de vapor.	
4. Punto triple	El punto triple define la única temperatura y presión a la cual las fases gas, líquido y sólido de una sustancia pueden coexistir en equilibrio. A temperaturas y presiones por debajo del punto triple, la fase líquida de una sustancia no puede existir.	
5. Transferencia de calor	Los tres mecanismos de transferencia de la energía térmica son conducción, convección y radiación.	
Ley del enfriamiento de Newton	En todos los mecanismos de transferencia de calor, si la diferencia de temperatura entre el cuerpo y el medio es pequeña, la velocidad de enfriamiento del cuerpo es aproximadamente proporcional a la diferencia de temperaturas.	
6. Conducción térmica		
Corriente térmica	La tasa de transferencia de calor por conducción viene dada por $I = \dfrac{dQ}{dt} = -kA\dfrac{dT}{dx}$ donde I es la corriente térmica, k el coeficiente de conductividad térmica y dT/dx el gradiente de temperatura.	20.7
Resistencia térmica	$\Delta T = IR$	20.9
	donde ΔT es el cambio de temperatura en la dirección de la corriente térmica y R es la resistencia térmica: $R = \dfrac{\lvert\Delta x\rvert}{kA}$	20.10
Resistencia equivalente:		
Serie	$R_{eq} = R_1 + R_2 + \cdots$	20.12
Paralelo	$\dfrac{1}{R_{eq}} = \dfrac{1}{R_1} + \dfrac{1}{R_2} + \cdots$	20.14
Factor R	El factor R es la resistencia térmica expresada en in · pie² · °F/(Btu/h) de un pie cuadrado de una plancha de material $R_f = R_{neta}A = \dfrac{\lvert\Delta x\rvert}{k}$	20.15
7. Radiación térmica		
Potencia radiante	$P_r = e\sigma AT^4$	20.17
	donde $\sigma = 5{,}6703 \times 10^{-8}\ W/m^2 \cdot K^4$ es la constante de Stefan–Boltzmann y e la emisividad, un número entre 0 y 1 que depende de la composición de la superficie del cuerpo. Los materiales que son buenos absorbentes también son buenos emisores de calor por radiación.	

TEMA	OBSERVACIONES Y ECUACIONES RELEVANTES	
Potencia radiante neta de un cuerpo a temperatura T hacia su medio circundante a temperatura T_0	$P_{neta} = e\sigma A(T^4 - T_0^4)$	20.20
Cuerpo negro	Un cuerpo negro posee una emisividad igual a 1. Es un emisor de radiación perfecto y absorbe toda la radiación que incide sobre él.	
Ley de Wien	El espectro de potencia de energía electromagnética irradiada por un cuerpo negro tiene un máximo a una longitud de onda, $\lambda_{máx}$, que varía inversamente con la temperatura absoluta del cuerpo: $\lambda_{máx} = \frac{2{,}898 \text{ mm}\cdot\text{K}}{T}$	20.21

Respuestas a las comprobaciones conceptuales

20.1 La madera es un mal conductor del calor mientras que el metal es buen conductor. Cuando los dedos tocan la mesa metálica, el metal transporta muy rápido el calor de los dedos y los dedos se enfrían a un ritmo mayor que si se toca la mesa de madera.

Respuestas a los problemas prácticos

20.1 0,0563 K/W = 56,3 mK/W

20.2 Δx = (1 cm)(429)/(0,026) = 16500 cm = 165 m

20.3 La corriente térmica es de 6200 Btu/h con un aislante de 2 pulgadas de grosor. Por tanto, el ahorro adicional máximo será de 6200 Btu/h, con lo que se ahorrarían 146 $ adicionales por mes.

Problemas

En algunos problemas se dan más datos de los realmente necesarios; en otros pocos, deben aportarse algunos datos a partir de conocimientos generales, fuentes externas o estimaciones lógicas.

En los datos numéricos sin coma decimal se deben considerar significativos todos los dígitos, incluidos los ceros a la derecha del último diferente de cero.

- • Concepto simple, un solo paso, relativamente fácil
- •• Nivel intermedio, puede exigir síntesis de conceptos
- ••• Desafiante, para alumnos avanzados
- SSM La solución se encuentra en el *Manual de soluciones*
- Los problemas consecutivos que están sombreados son problemas relacionados.

PROBLEMAS CONCEPTUALES

1 • ¿Por qué el nivel del mercurio comienza decreciendo ligeramente cuando un termómetro se introduce en agua caliente?

2 • Una lámina grande de metal tiene un orificio recortado en su centro. Al calentar la lámina, el área del orificio (*a*) no cambia, (*b*) siempre crece, (*c*) siempre disminuye, (*d*) crece si el orificio no está en el centro exacto de la lámina, (*e*) decrece sólo si el orificio está en el centro exacto de la lámina.

3 • ¿Por qué es mala idea colocar dentro del congelador una botella de vidrio cerrada llena de agua para hacer hielo? SSM

4 • Las ventanas del laboratorio de física se dejan abiertas durante la noche, cuando la temperatura del exterior es tan baja que empieza a helar. Se dejaron una regla de acero y otra de madera en la repisa de la ventana y cuando el profesor llegó ambas estaban muy frías. El coeficiente de dilatación lineal de la madera es de $5 \times 10^6\ \text{K}^{-1}$. ¿Cuál de las dos reglas deberá utilizar el profesor si quiere realizar medidas lo más precisas posible? Explicar la respuesta.

5 • APLICACIÓN A LA INGENIERÍA Las tiras bimetálicas se utilizan en los termostatos e interruptores eléctricos. La tira bimetálica está formada por un par de finas tiras de metales con diferentes valores del coeficiente de dilatación lineal que están soldadas una sobre la otra para formar un única tira más gruesa. Supongamos que una es de acero y la otra de cobre y que forman un arco de circunferencia en el que la tira de acero va por fuera. Al disminuir la temperatura, ¿la tira bimetálica se estirará o se curvará aún más?

6 • El metal A tiene un coeficiente de dilatación lineal que es el triple del del metal B. ¿Cómo están relacionados sus coeficiente de dilatación volumétricos β? (*a*) $\beta_A = \beta_B$. (*b*) $\beta_A = 3\beta_B$. (*c*) $\beta_A = 6\beta_B$. (*d*) $\beta_A = 9\beta_B$. (*e*) No se puede saber a partir de los datos dados.

7 • La cima del Monte Rainier está a 14410 pies sobre el nivel del mar. Los montañeros dicen que no se puede cocer un huevo en la cima. Esta afirmación es cierta porque (*a*) la temperatura del aire es demasiado baja como para que hierva el agua, (*b*) la presión del aire es demasiado baja como para que el combustible pueda prender, (*c*) la temperatura de ebullición del agua no es lo suficientemente alta como para cocer un huevo, (*d*) el contenido de oxígeno es muy bajo como para poder iniciarse la combustión, (*e*) los huevos siempre se rompen en las mochilas de los montañeros.

8 • ¿Qué gases de la tabla 20.3 no pueden licuarse incrementando la presión a 20 °C? Explicar la respuesta.

9 •• El diagrama de fases de la figura 20.15 puede ser utilizado para obtener información sobre cómo cambian los puntos de ebullición y de fusión del agua con la altitud. (*a*) Explicar cómo puede obtenerse esta información. (*b*) ¿Cómo puede influir esta información en los procedimientos culinarios en las montañas? SSM

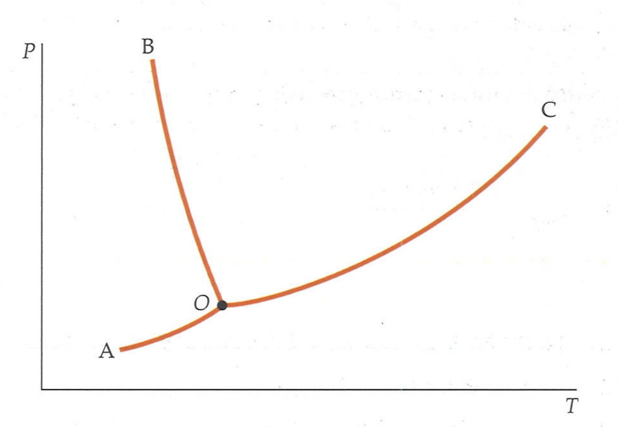


FIGURA 20.15 Problema 9

10 •• Traza el diagrama de fases del dióxido de carbono utilizando la información dada en la sección 20.3.

11 •• Explicar por qué el dióxido de carbono en Marte se encuentra en estado sólido en las regiones polares, aunque la presión atmosférica en la superficie de Marte es sólo un 1% de la presión atmosférica en la superficie terrestre.

12 •• Explicar por qué dejando bajar la temperatura de una casa por la noche durante el invierno se puede ahorrar en los costes de calefacción. ¿Por qué el coste del combustible consumido para volver a calentar la casa por la mañana no iguala al ahorro obtenido al enfriarla?

13 •• Dos cilindros de materiales distintos, A y B, tienen iguales longitudes; sus diámetros se encuentran en la relación $d_A = 2d_B$. Cuando se mantiene la misma diferencia de temperatura entre los extremos de los cilindros, ambos conducen el mismo calor por unidad de tiempo. Entonces, sus conductividades térmicas se relacionan por la igualdad: (*a*) $k_A = k_B/4$, (*b*) $k_A = k_B/2$, (*c*) $k_A = k_B$, (*d*) $k_A = 2k_B$, (*e*) $k_A = 4k_B$. SSM

14 •• Dos cilindros sólidos fabricados con materiales A y B tienen el mismo diámetro y sus longitudes son tales que $L_A = 2L_B$. Cuando se mantiene la misma diferencia de temperatura entre los extremos de ambos cilindros, circula el calor al mismo ritmo. Sus conductividades térmicas están relacionadas mediante la ecuación: (*a*) $k_A = k_B/4$, (*b*) $k_A = k_B/2$, (*c*) $k_A = k_B$, (*d*) $k_A = 2k_B$, (*e*) $k_A = 4k_B$.

15 •• Si tocamos la parte interior de una ventana de un solo vidrio durante un día muy frío, notamos que está fría aunque la temperatura del interior de la habitación sea confortable. Suponiendo que la temperatura del interior es de 20 °C y que la del exterior es de 5 °C, construir una gráfica de la temperatura en función de la posición, empezando desde el interior de la habitación a una distancia de 5 m de la ventana hasta una distancia de 5 m del lado exterior de la ventana. Explicar los mecanismos de transferencia de calor que tienen lugar a lo largo del trayecto.

16 •• Durante la renovación de los aislamientos de muchos hogares en California, se observó que las cámaras de aire de las paredes, de 3,5 pulgadas de ancho, estaban llenas de aire (no tenían aislante). Si se rellenan las cámaras con algún material aislante, se reducen las pérdidas de calor aunque el material sea mejor conductor térmico que el aire. Explicar el motivo.

ESTIMACIONES Y APROXIMACIONES

17 •• Usted utiliza un olla para hervir agua y preparar un plato de pasta. La receta dice que se necesitan por lo menos 4 L de agua. Al llenar la olla con 4 L de agua a temperatura ambiente observa que la olla se llena hasta el borde. Cuando se caliente al agua hasta su ebullición, ¿qué sucederá, se derramará agua debido a la dilatación del acero de la olla o no? Explicar la respuesta. En caso de que se derrame agua, ¿qué cantidad de agua se derramará? SSM

18 •• El helio líquido se almacena en recipientes dotados de un "superaislamiento" de 7 cm de espesor formado por un gran número de capas que consisten en láminas muy delgadas de mylar aluminizado. La velocidad de evaporación del líquido en un recipiente de 200 L es aproximadamente de 0,7 L por día. Suponer que el recipiente es esférico y la temperatura externa de 20 °C. El peso específico del helio líquido es 0,125 Kg/L y su calor latente de vaporización, 21 kJ/kg. Efectuar una estimación de la conductividad térmica del "superaislamiento".

19 •• **APLICACIÓN BIOLÓGICA** Estimar la conductividad térmica de la piel humana. SSM

20 •• Usted está de visita en Finlandia y se reúne con unos amigos finlandeses para tomar parte en un ejercicio tradicional de sauna que consiste en salir de la sauna llevando sólo la ropa de la sauna y correr por el exterior en mitad del invierno finés. Estimar el ritmo inicial de pérdida de calor. Comparar el valor inicial del ritmo de pérdida de calor con el ritmo metabólico humano típico en condiciones normales. Explicar la diferencia.

21 •• Calcular el ritmo de conducción de calor a través de una puerta de madera de 2 pulgadas de espesor durante un día del frío invierno en Minnesota. Incluir el pomo metálico de la puerta. ¿Cuál es el cociente entre el ritmo de pérdida de calor a través del pomo y el total que se pierde? ¿Cuál es el valor total del factor *R* de la puerta incluyendo el pomo? La conductividad térmica del pomo es 85 W/(m · K).

22 •• Hacer una estimación de la emisividad efectiva de la Tierra a partir de la siguiente información: la constante solar (la intensidad de radiación incidente sobre la Tierra procedente del Sol) es 1370 W/m^2, el 70% de esta luz es absorbida por la Tierra y la temperatura media de la superficie de nuestro planeta es 288 K. (Suponer que el área efectiva que está absorbiendo la luz es πR^2, donde *R* es el radio de la Tierra, mientras que el área de emisión del cuerpo negro es $4\pi R^2$.)

23 •• Los agujeros negros en órbita alrededor de una estrella estándar se detectan desde la Tierra debido al calentamiento por rozamiento del gas que se precipita dentro del agujero negro, el cual puede alcanzar temperaturas por encima de 10^6 K. Suponiendo que ese gas puede considerarse como un cuerpo negro, hacer una estimación de $\lambda_{máx}$ para utilizarla en la detección astronómica de un agujero negro. (Observación: esta longitud de onda corresponde a la región de los rayos X del espectro electromagnético.)

24 ••• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA, PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Su cabaña situada en el norte de Michigan tiene unas paredes exteriores de pino de un grosor de unos 20 cm. Usted decide acabar el interior de las paredes con un material decorativo y que a la vez sea aislante. Adquiere un material cuyo factor *R* es de 31. Además, decide recubrir ese material con una capa de yeso de 1 pulgada de grosor. Suponiendo que la transferencia de calor se realiza por conducción, estimar el ritmo de esta transferencia de calor a través de las paredes durante una fría noche de invierno, antes y después de la reforma.

25 ••• **PÓNGALO EN SU CONTEXTO** Usted se encarga de transportar un hígado para un trasplante desde New York hasta Los Angeles. El hígado se mantiene frío en un recipiente donde se ha colocado 1 kg de hielo. Es crucial que su temperatura nunca sea superior a 5 °C. Si el viaje de una ciudad a la otra dura 7 horas, calcular el valor del factor R que deben tener las paredes del recipiente. SSM

DILATACIÓN TÉRMICA

26 •• Una persona ha heredado el reloj de su abuelo que fue calibrado cuando la temperatura de la habitación era de 20 °C. Suponer que el péndulo consiste en un alambre fino de masa despreciable y una bola compacta en su extremo. (*a*) Durante un día caluroso, cuando la temperatura es de 30 °C, ¿el reloj va más rápido o más lento? Explicar la respuesta. (*b*) ¿Cuánto se atrasa o adelanta el reloj durante ese día?

27 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Una abrazadera de cobre debe ajustar fuertemente alrededor de una barra de acero cuyo diámetro es 6,0000 cm a 20 °C. El diámetro interior de la abrazadera de cobre a esa temperatura es de 5,9800 cm. ¿A qué temperatura debe calentarse la abrazadera para que ajuste perfectamente sobre la barra de acero, suponiendo que ésta permanece a 20 °C? SSM

28 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Se tiene una abrazadera de cobre y una barra de acero. A 20 °C, la abrazadera tiene una diámetro interior de 5,98 cm y la barra de acero un diámetro de 6 cm. Se calienta la abrazadera de cobre. Cuando su diámetro interior llega a los 6 cm se ajusta a la barra y se cierra. La abrazadera ajustó fuertemente sobre la barra cuando se enfrió de nuevo a temperatura ambiente. Unos años más tarde, para separar la abrazadera, usted calienta tanto la abrazadera como la barra hasta que se pueden separar. ¿Qué temperatura deberá alcanzar la abrazadera para poderla separar de la barra?

29 •• Un recipiente se llena hasta el borde con 1,4 L de mercurio a 20 °C. Cuando la temperatura del recipiente y del mercurio se eleva a 60 °C, se derraman 7,5 mL de mercurio por el borde del recipiente. Determinar el coeficiente de dilatación lineal del recipiente.

30 •• Un coche tiene su depósito de gasolina de acero y 60 L de capacidad completamente lleno cuando la temperatura es 10 °C. Teniendo en cuenta la dilatación del depósito, sabiendo que está fabricado de acero, ¿cuánta gasolina se derramará si se aparca el coche al sol y su temperatura se eleva hasta 25 °C?

31 ••• ¿Cuál es la tensión de tracción de la abrazadera de cobre del problema 27 cuando su temperatura vuelve a ser 20 °C?

ECUACIÓN DE VAN DER WAALS, ISOTERMAS LÍQUIDO-VAPOR Y DIAGRAMAS DE FASE

32 • (*a*) Calcular el volumen de 1 mol de vapor a 100 °C y 1 atm de presión suponiendo que se comporta como un gas ideal. (*b*) Calcular la temperatura a la que un mol de vapor a 1 atm de presión ocupará el volumen obtenido en (*a*) si el vapor obedece la ecuación de Van der Waals, siendo $a = 0{,}55\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$ y $b = 30\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

33 •• Usando la figura 20.16, determinar (*a*) la temperatura a la cual hierve el agua en lo alto de un monte si la presión atmosférica es de 70 kPa, (*b*) la temperatura a la que hervirá el agua en un recipiente donde la presión se ha reducido a 0,5 atm y (*c*) la presión a la cual hervirá el agua a 115 °C. SSM

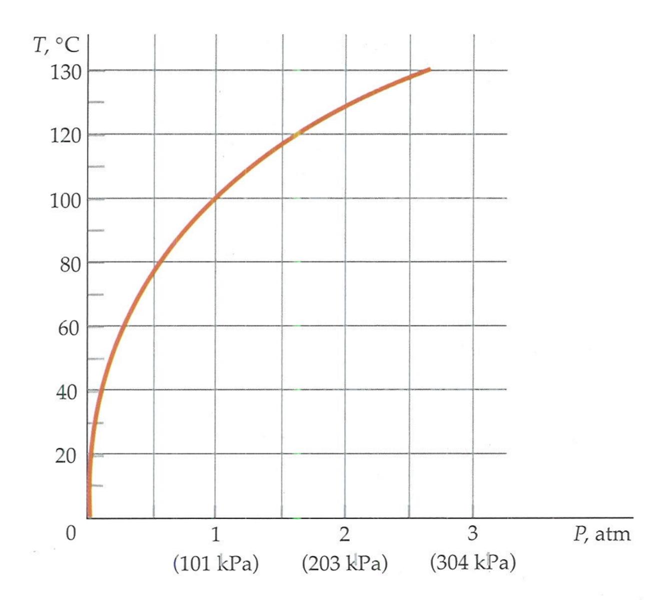


FIGURA 20.16 Problema 33

34 •• Las constantes de Van der Waals para el helio son $a = 0{,}03412\ \text{L}^2 \cdot \text{atm}/\text{mol}^2$ y $b = 0{,}0237\ \text{L}/\text{mol}$. Utilizar estos datos para hallar el volumen en centímetros cúbicos ocupado por un átomo de helio y hacer una estimación del radio del átomo.

CONDUCCIÓN

35 • Una lámina aislante de 20 × 30 pies posee un factor R igual a 11. ¿Cuál es el ritmo de conducción de calor a través del aislante si la temperatura en un lado es de 68 °F y en el otro de 30 °F? SSM

36 •• Dos cubos metálicos con aristas de 3 cm, uno de cobre (Cu) y otro de aluminio (Al), se disponen como se muestra en la figura 20.17. Determinar (*a*) la resistencia térmica de cada cubo, (*b*) la resistencia térmica del sistema de los dos cubos, (*c*) la corriente térmica I y (*d*) la temperatura en la interfaz de los dos cubos.

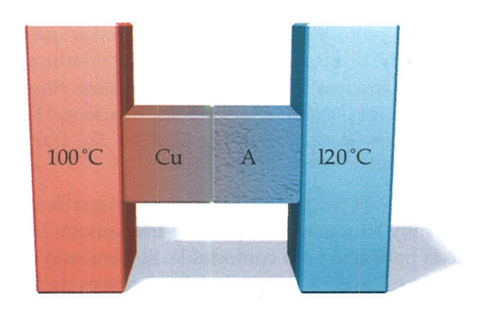


FIGURA 20.17 Problema 36

37 •• Los cubos del problema 36 se disponen ahora en paralelo, como indica la figura 20.18. Determinar (*a*) la corriente térmica que circula por cada cubo de un extremo al otro, (*b*) la corriente térmica total y (*c*) la resistencia térmica equivalente del sistema de los dos cubos.

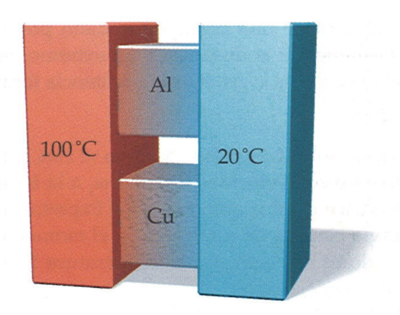


FIGURA 20.18 Problema 37

38 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** El coste del aire acondicionado de una casa es proporcional a la tasa a la que fluye el calor de la casa e inversamente proporcional al coeficiente de eficiencia del acondicionador. Designamos ΔT a la diferencia de temperatura entre la casa y el medio exterior. Suponiendo que la tasa a la que fluye el calor de la casa es proporcional a ΔT y que el acondicionador de aire funciona como una máquina ideal, demostrar que el coste del aire acondicionado es proporcional a $(\Delta T)^2$ dividido por la temperatura del interior de la casa.

39 •• Una corteza esférica de conductividad térmica k tiene un radio interior r_1 y un radio exterior r_2 (figura 20.19). La parte interior de la corteza se mantiene a la temperatura T_1 y la exterior a la temperatura T_2, siendo $T_1 < T_2$. Demostrar que la corriente térmica a través de la corteza viene dada por la expresión:

$$I = -\frac{4\pi k r_1 r_2}{r_2 - r_1}(T_2 - T_1)$$

donde I es positivo si el calor se transfiere en la dirección $+r$. Se sugiere seguir el siguiente procedimiento: (1) obtener una expresión para la I que circula a través de una corteza fina de radio r y grosor dr cuando la diferencia de temperaturas entre los dos lados de la corteza es dT; (2) explicar por qué la corriente térmica es la misma para cualquier corteza fina; (3) expresar I en función del área $A = 4\pi r^2$, el espesor dr y la diferencia de temperaturas entre el interior y el exterior; y (4) separar variables (despejar dT en función de r y dr) e integrar.

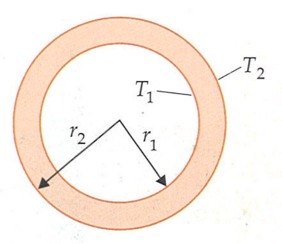


FIGURA 20.19 Problema 39

RADIACIÓN

40 • **APLICACIÓN BIOLÓGICA** Calcular $\lambda_{máx}$ (la longitud de onda para la cual la potencia emitida es máxima) para un cuerpo humano que emita calor radiante como un cuerpo negro, suponiendo que la superficie de la piel está a la temperatura de 33 °C.

41 • El universo está lleno de radiación que se cree que procede del *big bang*. Si el universo se considera como un cuerpo negro con temperatura 2,3 K, ¿cuál será la $\lambda_{máx}$ (longitud de onda a la cual la potencia de la radiación es máxima)? SSM

42 • ¿Cuál es el rango de temperaturas de la superficie de una estrella para las cuales $\lambda_{máx}$ (longitud de onda a la cual la potencia de la radiación es máxima) está en el rango del visible?

43 • Los cables de calefacción de una estufa eléctrica de 1 kW se encuentran al rojo vivo a una temperatura de 900 °C. Suponiendo que el 100% del calor emitido es debido a la radiación y que los cables actúan como radiadores ideales (cuerpo negro), ¿cuál es el área efectiva de la superficie radiante? (Suponer que la temperatura ambiente es de 20 °C.)

44 •• Se cuelga una esfera de cobre ennegrecido de 4,0 cm de diámetro dentro de un recipiente sometido al vacío en donde la temperatura de las paredes es de 20 °C. Si la esfera se encuentra inicialmente a la temperatura de 0 °C, calcular la variación de temperatura con el tiempo si se supone que el único proceso de transmisión del calor que tiene lugar es el de radiación. (Suponer que la esfera es un cuerpo negro.)

45 •• La temperatura superficial del filamento de una lámpara incandescente es de 1300 °C. ¿Cuál será su temperatura si se duplica la potencia eléctrica suministrada? *Sugerencia: demostrar que puede despreciarse la temperatura del medio exterior.*

46 •• Se dispone de helio líquido almacenado a su temperatura de ebullición (4,2 K) en un recipiente esférico; este recipiente está separado de una capa aislante que se mantiene a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) mediante un espacio sometido al vacío. Si el diámetro del recipiente es de 30 cm y se encuentra ennegrecido por su parte exterior de manera que se comporta como un cuerpo negro, ¿cuánto helio se evaporará por hora?

PROBLEMAS GENERALES

47 • Se coloca una cinta de acero alrededor del ecuador terrestre cuando su temperatura media es 0 °C. ¿Cual será la holgura entre la cinta y el suelo (suponiéndolo uniforme) si la temperatura se eleva a 30 °C? (Despreciar la dilatación terrestre.)

48 •• Demostrar que la variación de densidad experimentada por un material isótropo debida a un incremento de temperatura ΔT viene dada por $\Delta\rho = -\beta\rho\,\Delta T$.

49 •• La constante solar es la potencia por unidad de superficie que se recibe desde el Sol en la Tierra sobre una superficie perpendicular a los rayos solares a la distancia media Sol-Tierra. Su valor en el límite superior de la atmósfera terrestre es, aproximadamente, de 1,37 kW/m^2. Calcular la temperatura efectiva de la superficie del Sol si éste irradia como si se tratase de un cuerpo negro. (El radio del Sol es $6{,}96 \times 10^8$ m.) SSM

50 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Para determinar el valor R de un material aislante que viene en láminas de 0,5 pulgadas de espesor, construimos con él una caja cúbica de 12 pulgadas de lado y situamos un termómetro y un calentador de 100 W en su interior. Una vez alcanzado el equilibrio, la temperatura interior de la caja es de 90 °C y la exterior de 20 °C. Determinar el valor R de este material.

51 • (*a*) A partir de la definición de β, coeficiente de dilatación de volumen (a presión constante), demostrar que $\beta = 1/T$ en el caso de un gas ideal. (*b*) El valor determinado experimentalmente para β del gas N_2 es 0,003673 K^{-1} a 0 °C. ¿En qué tanto por ciento difiere esta medida para β del valor obtenido suponiendo que el N_2 es un gas ideal?

52 •• Una barra de longitud L_A, fabricada de un material A, se coloca junto a otra barra de longitud L_B, fabricada de un material B. Las barras permanecen en equilibrio térmico. (*a*) Demostrar que aunque las longitudes de las barras cambien debido a variaciones de la temperatura ambiental, la diferencia de longitudes permanece constante si las longitudes de las barras verifican la relación $L_A/L_B = \alpha_A/\alpha_B$ donde α_A y α_B son los coeficientes de dilatación lineales de ambas barras. (*b*) Si el material B es acero, el material A es latón y L_A = 250 cm a 0 °C, ¿cuánto vale L_B?

53 •• Por término medio, la temperatura de la corteza terrestre se incrementa 1,0 °C por cada 30 m de profundidad. La conductividad térmica media de la corteza terrestre es 0,74 J/m · s · K. ¿Cuál es la pérdida de calor que experimenta la Tierra cada segundo debida a la conducción desde su núcleo? Comparar esta pérdida de calor con la potencia media recibida del Sol. SSM

54 •• Una olla cuyo fondo es de cobre y que contiene 0,8 L de agua hirviendo se seca en 10 minutos. Suponiendo que todo el calor se transmite a través del fondo plano de cobre de 15 cm de diámetro y 3,0 mm de espesor, calcular la temperatura en la parte exterior del fondo de cobre cuando todavía queda algo de agua en la olla.

55 •• **APLICACIÓN A LA INGENIERÍA** Un tanque de agua caliente de forma cilíndrica y fabricado de acero tiene un diámetro interior de 0,55 m y una altura interior de 1,2 m. El tanque está rodeado por una capa aislante de 5 cm de espesor de lana de vidrio cuya conductividad térmica es 0,035 W/m · K. El aislante está recubierto, a su vez, de una fina lámina de acero. Las láminas de acero interior y exterior del tanque tienen conductividades térmicas muy superiores a la de la lana de vidrio. ¿Qué potencia debe suministrarse al tanque para mantener la temperatura del agua a 75 °C cuando la temperatura externa es de 1 °C?

56 •• El diámetro de una barra viene dado por $d = d_0(1 + ax)$, siendo a una constante y x la distancia a un extremo. Si la conductividad térmica del material es k, ¿cuál es la resistencia térmica de la barra si su longitud es L?

57 ••• Un disco sólido de radio r y masa m está girando en un espacio sin rozamiento con velocidad angular ω_1 a la temperatura T_1. La temperatura del disco cambia entonces a T_2. Expresar la velocidad angular ω_2, la energía cinética de rotación E_2 y el momento angular L_2 en función de sus valores respectivos a la temperatura T_1 y del coeficiente de dilatación lineal α del disco.

58 ••• **HOJA DE CÁLCULO** Utilizando los resultados del problema 22, escribir un programa de **hoja de cálculo** para hacer una gráfica de la temperatura de la Tierra en función de la emisividad. ¿Cuánto ha de variar la emisividad para que la temperatura media se eleve 1 K? Esto se podría considerar como un modelo del efecto del aumento de concentraciones de gases como el metano y el CO_2 en la atmósfera terrestre (efecto invernadero).

59 ••• Un pequeño estanque tiene una capa de hielo de 1 cm de espesor flotando sobre él. (*a*) Si la temperatura del aire es −10 °C, hallar la velocidad en centímetros por hora con que aumenta el espesor del hielo por su parte inferior. La densidad del hielo es de 0,917 g/cm³. (*b*) ¿Cuánto tiempo tardará en formarse una capa de hielo de 20 cm de espesor? SSM

60 ••• Un cubo de cobre ennegrecido de 1 cm de arista se calienta a una temperatura de 300 °C y, a continuación, se coloca en una cámara de vacío cuyas paredes están a una temperatura de 0 °C. En la cámara de vacío, el cubo se enfría emitiendo radiación. (*a*) Demostrar que la temperatura absoluta del cubo obedece la ecuación diferencial: $(dT/dt) = -(e\sigma A/C)(T^4 - T_0^4)$, en la que C es la capacidad calorífica del cubo, A es el área de su superficie, e la emisividad y T_0 la temperatura de la cámara de vacío. (*b*) Utilizando el método de Euler, resolver numéricamente la ecuación diferencial para obtener $T(t)$ y representarla gráficamente. Suponer e = 1. (El método de Euler se trata en la sección 5.4 del capítulo 5.) ¿Cuánto tardaría el cubo en enfriarse hasta una temperatura de 15 °C? SSM

0.003663 — 100 ·

0.00367

Índice alfabético

La *n* que sigue a algunos números indica que la entrada está en una nota a pie de página.

Constantes físicas*

Constante de masa atómica	$m_u = \frac{1}{12}m(^{12}C)$	$1\ u = 1{,}66053886(28) \times 10^{-27}$ kg
Número de Avogadro	N_A	$6{,}0221415(10) \times 10^{23}$ partículas/mol
Constante de Boltzmann	$k = R/N_A$	$1{,}3806505(24) \times 10^{-23}$ J/K $8{,}617343(15) \times 10^{-5}$ eV/K
Magnetón de Bohr	$m_B = e\hbar/(2m_e)$	$9{,}27400949(80) \times 10^{-24}$ J/T = $5{,}788381804(39) \times 10^{-5}$ eV/T
Constante de Coulomb	$k = 1/(4\pi\epsilon_0)$	$8{,}987551788\ldots \times 10^{9}\ N \cdot m^2/C^2$
Longitud de onda Compton	$\lambda_C = h/(m_e c)$	$2{,}426310238(16) \times 10^{-12}$ m
Carga fundamental	e	$1{,}60217653(14) \times 10^{-19}$ C
Constante de los gases	R	$8{,}314472(15)$ J/(mol · K) = $1{,}9872065(36)$ cal/(mol · K) = $8{,}205746(15) \times 10^{-2}$ atm · L/(mol · K)
Constante de la gravitación	G	$6{,}6742(10) \times 10^{-11}\ N \cdot m^2/kg^2$
Masa del electrón	m_e	$9{,}1093826(16) \times 10^{-31}$ kg = $0{,}510998918(44)$ MeV/c^2
Masa del protón	m_p	$1{,}67262171(29) \times 10^{-27}$ kg = $938{,}272029(80)$ MeV/c^2
Masa del neutrón	m_n	$1{,}67492728(29) \times 10^{-27}$ kg = $939{,}565360(81)$ MeV/c^2
Constante magnética (permitividad del espacio libre)	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}\ N/A^2$
Constante eléctrica (permeabilidad del espacio libre)	ϵ_0	$= 1/(\mu_0 c^2) = 8{,}854187817\ldots \times 10^{-12}\ C^2/(N \cdot m^2)$
Constante de Planck	h	$6{,}6260693(11) \times 10^{-34}$ J · s = $4{,}13566743(35) \times 10^{-15}$ eV · s
	$\hbar = h/(2\pi)$	$1{,}05457168(18) \times 10^{-34}$ J · s = $6{,}58211915(56) \times 10^{-16}$ eV · s
Velocidad de la luz	c	$2{,}99792458 \times 10^{8}$ m/s
Constante de Stefan-Boltzmann	σ	$5{,}670400(40) \times 10^{-8}\ W/(m^2 \cdot K^4)$

*Los valores de estas y otras constantes pueden obtenerse en el Apéndice B y en la dirección de Internet http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html. Los números entre paréntesis representan los errores en las dos últimas cifras. (Por ejemplo, 2,04443(13) significa 2,04443 ± 0,00013.) Los valores sin números entre paréntesis son exactos incluyendo aquellos con puntos suspensivos (como el valor de π que es exactamente 3,1415…).

Derivadas e integrales definidas

$$\frac{d}{dx}\operatorname{sen} ax = a \cos ax \qquad \int_0^\infty e^{-ax}\,dx = \frac{1}{a} \qquad \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$\frac{d}{dx}\cos ax = -a \operatorname{sen} ax \qquad \int_0^\infty e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}\,dx = \frac{4}{a^2}$$

$$\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax} \qquad \int_0^\infty xe^{-ax^2}\,dx = \frac{2}{a} \qquad \int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}\,dx = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

En las seis integrales la a es una constante positiva.

Productos vectoriales

$\vec{A} \cdot \vec{B} = AB \cos\theta$ $\qquad \vec{A} \times \vec{B} = AB \operatorname{sen}\theta\, \hat{n}$ ($\hat{n}$ obtenida usando la regla de la mano derecha)

Geometría y trigonometría

$C = \pi d = 2\pi r$ — definición de π

$A = \pi r^2$ — área de un círculo

$V = \frac{4}{3}\pi r^3$ — volumen de una esfera

$A = \partial V/\partial r = 4\pi r^2$ — área de la superficie esférica

$V = A_{\text{base}} L = \pi r^2 L$ — volumen de un cilindro

$A = \partial V/\partial r = 2\pi r L$ — área de la superficie cilíndrica

$o = h \operatorname{sen}\theta$

$a = h \cos\theta$

h, o, θ, a

$$\operatorname{sen}^2\theta + \cos^2\theta = 1$$

$$\operatorname{sen}(A \pm B) = \operatorname{sen} A \cos B \pm \cos A \operatorname{sen} B$$

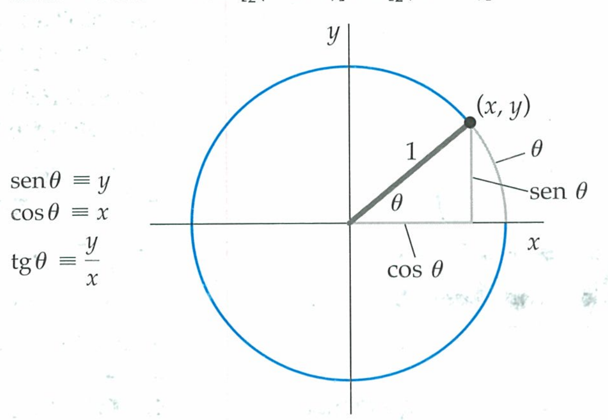
$$\cos(A \pm B) = \cos A \cos B \mp \operatorname{sen} A \operatorname{sen} B$$

$$\operatorname{sen} A \pm \operatorname{sen} B = 2 \operatorname{sen}[\tfrac{1}{2}(A \pm B)] \cos[\tfrac{1}{2}(A \mp B)]$$

$\operatorname{sen}\theta \equiv y$

$\cos\theta \equiv x$

$\operatorname{tg}\theta \equiv \dfrac{y}{x}$



Si $|\theta| << 1$, entonces

$\cos\theta \approx 1$ y $\operatorname{tg}\theta \approx \operatorname{sen}\theta \approx \theta$ (θ en radianes)

La ecuación de segundo grado

Si $ax^2 + bx + c = 0$, entonces $x = \dfrac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

Desarrollo del binomio

Si $|x| < 1$, entonces $(1 + x)^n =$

$$1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \ldots$$

Si $|x| << 1$, entonces $(1 + x)^n \approx 1 + nx$

Aproximación diferencial

Si $\Delta F = F(x + \Delta x) - F(x)$ y si $|\Delta x|$ es pequeño,

entonces $\Delta F \approx \dfrac{dF}{dx}\Delta x$.